

**Organozinkchemie –  
Von der Aktivierung kleiner Moleküle  
zu Mehrkernkomplexen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

**M. Sc. Sarah Maria Schmidt**

geboren in Salzkotten

Fakultät Chemie  
der  
Universität Duisburg-Essen

**2011**



Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten präparativen und analytischen Arbeiten fanden in der Zeit von November 2008 bis Juli 2011 an der Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, im Fachbereich Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stephan Schulz statt.

Tag der Disputation: 02.12.2011

1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz

2. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Schnepf

Vorsitzende: apl. Prof. Dr. Karin Stachelscheid



*Für  
meine Familie*

*„Wer viel zu sagen hat,  
muss schnell reden.“*

*Ralf Schmitz*



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1</b>	<b>Amidinate .....</b>	<b>7</b>
<b>1.2</b>	<b>Amidate.....</b>	<b>10</b>
<b>1.3</b>	<b><math>\beta</math>-Diketiminat .....</b>	<b>12</b>
<b>1.4</b>	<b>Aktivierung von CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>ZIEL DER ARBEIT .....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>THEORETISCHER TEIL.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>Darstellung von mehrkernigen Amidinatzinkkomplexen.....</b>	<b>21</b>
3.1.1	Carbodiimide .....	21
3.1.2	Dialkylzinkverbindungen.....	22
3.1.3	Synthese und Reaktivität von mehrkernigen Amidinatzinkkomplexen .....	24
3.1.4	Einfluss der Reaktionsparameter .....	34
3.1.5	Postulierung eines möglichen Reaktionsmechanismus .....	35
<b>3.2</b>	<b>Darstellung von mehrkernigen Amidatzinkkomplexen .....</b>	<b>39</b>
3.2.1	Isocyanate .....	39
3.2.2	Synthese und Reaktivität von Amidatzinkkomplexen.....	40
3.3.1	Generelle Methoden zur Synthese von Amidinatmetallkomplexen .....	46
3.3.2	Synthese der Amidinatzinkkomplexe .....	47
3.3.3	Substitutions- und Additionsreaktionen.....	49
3.3.4	Reduktionsreaktionen .....	58
3.3.5	Kationische Amidinatzinkkomplexe.....	59
3.3.6	Insertionsreaktionen .....	63
<b>3.4</b>	<b>Darstellung von <math>\beta</math>-Diketiminatzinkkomplexen .....</b>	<b>77</b>
3.4.1	Kationische $\beta$ -Diketiminatzinkkomplexe .....	77
3.4.2	Insertionsreaktionen .....	79
3.4.3	Additionsreaktionen.....	84
3.4.4	Substitutionsreaktionen.....	86
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>91</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>97</b>
<b>5.1</b>	<b>Arbeitstechniken .....</b>	<b>97</b>
<b>5.2</b>	<b>Analysemethoden .....</b>	<b>98</b>
5.2.1	Kernresonanz-Spektroskopie .....	98
5.2.2	IR-Spektroskopie .....	103
5.2.3	Kristallstrukturanalyse .....	106
<b>5.3</b>	<b>Analytik.....</b>	<b>108</b>
5.3.1	NMR-Spektren.....	108
5.3.2	IR-Spektren .....	108

5.3.3	Kristallstrukturanalyse.....	109
5.3.4	Schmelzpunkte.....	109
5.3.5	Elementaranalysen.....	109
5.3.6	DFT-Rechnungen .....	109
<b>5.4</b>	<b>Verwendete Chemikalien .....</b>	<b>110</b>
<b>5.5</b>	<b>Synthese von mehrkernigen Amidinat- und Amidatzinkkomplexen.....</b>	<b>112</b>
5.5.1	Darstellung von $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_4\}$ <b>1</b> .....	112
5.5.2	Darstellung von $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_2[C_2(NCy)_3]\}$ <b>2</b> .....	113
5.5.3	Darstellung von $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_3(ZnMe)\}$ <b>3</b> .....	114
5.5.4	Darstellung von $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_3(NCy_2ZnMe)\}$ <b>4</b> .....	115
5.5.5	Darstellung von $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_3(ZnMe)(MeZnOMe)\}$ <b>5</b> .....	117
5.5.6	Darstellung von $\{C[C(NEt)_2ZnMe]_4\}$ <b>6</b> .....	117
5.5.7	Darstellung von von $\{C[C(NEt)_2ZnMe]_2[C_2(NEt)_3]\}$ <b>7</b> .....	118
5.5.8	Darstellung von $\{C[C(NPh)_2ZnMe]_4\}$ <b>8</b> .....	119
5.5.9	Darstellung von $[MeZnOC(Me)N^iPr]_4$ <b>9</b> .....	120
5.5.10	Darstellung von $[MeZnOC(Me)N^tBu]_3$ <b>10</b> .....	121
5.5.11	Darstellung von $[ \{MeZn\}_4Zn\{OC(Me)NC_6F_5\}_6 ]_4$ <b>11</b> .....	123
<b>5.6</b>	<b>Synthese von Mono- und Bisamidinat-zinkkomplexen .....</b>	<b>125</b>
5.6.1	Darstellung von $[ \{MeC(N^iPr)_2\}ZnMe ]_2$ <b>12</b> .....	125
5.6.2	Darstellung von $[MeC(N^iPr)_2]ZnI$ <b>14</b> .....	126
5.6.3	Darstellung von $[^tBuC(N^iPr)_2]ZnI$ <b>15</b> .....	127
5.6.4	Darstellung von $[ \{MeC(N^iPr)_2\}ZnI ]_2Li(OEt)_2$ <b>16</b> .....	128
5.6.5	Darstellung von $^tBuC(NHDipp)(NDipp)$ <b>17</b> .....	129
5.6.6	Darstellung von $[^tBuC(NDipp)_2]ZnMe$ <b>18</b> .....	130
5.6.7	Darstellung von $[^tBuC(NDipp)_2]ZnMe(^tBuPy)$ <b>19</b> .....	131
5.6.8	Darstellung von $[^tBuC(NDipp)_2]Zn(\mu-I)_2$ <b>20</b> .....	132
5.6.9	Darstellung von $[^tBuC(NDipp)_2]ZnI[C(N^iPr)_2]$ <b>21</b> .....	133
5.6.10	Darstellung von $[^tBuC\{N(H)Dipp\}_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ <b>22</b> .....	135
5.6.11	Darstellung von $[^tBuC(NDipp)_2]ZnSO_3CF_3$ <b>23</b> .....	136
5.6.12	Darstellung von $[^tBuC(NDipp)_2]ZnNTms_2$ <b>24</b> .....	137
5.6.13	Darstellung von $[Tms_2NC(N^iPr)_2]_2Zn$ <b>25</b> .....	138
5.6.14	Darstellung von $[^tBuC(NDipp)_2]Zn[(N^iPr)_2C]NTms_2$ <b>26</b> .....	139
<b>5.7</b>	<b>Synthesen ausgehend von <math>Cp^*_2Zn</math> .....</b>	<b>141</b>
5.7.1	Darstellung von $[Cp^*C(NEt)_2]_2Zn$ <b>27</b> .....	141
5.7.2	Darstellung von $[Cp^*C(N^iPr)_2]_2Zn$ <b>28</b> .....	142
5.7.3	Darstellung von $[Cp^*C(NCy)_2]_2Zn$ <b>29</b> .....	143
5.7.4	Darstellung von $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CCp^*)_6]$ <b>30</b> .....	144
5.7.5	Darstellung von $[Zn_4(\mu_4-O)(S_2CCp^*)_6]$ <b>31</b> .....	145
5.7.6	Darstellung von $[Cp^*CS_2]_2Zn$ <b>32</b> .....	146
<b>5.8</b>	<b>Synthese von <math>\beta</math>-Diketiminatzinkkomplexen.....</b>	<b>148</b>
5.8.1	Darstellung von $MesnacnacZnCl$ <b>33</b> .....	148
5.8.2	Darstellung von $(MesnacnacH_2)PF_6$ <b>34</b> .....	149
5.8.3	Darstellung von $MesnacnacZnNOCH(^tBu)$ <b>41</b> .....	150
5.8.4	Darstellung von $MesnacnacZnSCHN(^tBu)$ <b>42</b> .....	151



5.8.5	Darstellung von MesnacnacZn(dmap)H <b>43</b>	152
5.8.6	Darstellung von [MesnacnacZn( $\mu$ -N <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> <b>44</b>	153
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>155</b>
<b>7</b>	<b>DANKSAGUNG</b>	<b>165</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG</b>	<b>167</b>
<b>8.1</b>	<b>Kristallographische Daten</b>	<b>167</b>
8.1.1	{C[C(NCy) <sub>2</sub> ZnMe] <sub>4</sub> } <b>1</b>	167
8.1.2	{C[C(NCy) <sub>2</sub> ZnMe] <sub>3</sub> (ZnMe)} <b>3</b>	170
8.1.3	{C[C(NCy) <sub>2</sub> ZnMe] <sub>3</sub> (ZnMe)(MeZnOMe)} <b>5</b>	172
8.1.4	{C[C(NEt) <sub>2</sub> ZnMe] <sub>4</sub> } <b>6</b>	175
8.1.5	C[C(NPh) <sub>2</sub> ZnMe] <sub>4</sub> <b>8</b>	177
8.1.6	[MeZnOC(Me)N <sup>i</sup> Pr] <sub>4</sub> <b>9</b>	179
8.1.7	[MeZnOC(Me)N <sup>t</sup> Bu] <sub>3</sub> <b>10</b>	181
8.1.8	[{MeC(N <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> }ZnMe] <sub>2</sub> <b>12</b>	183
8.1.9	[{ <sup>t</sup> BuC(N <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> }ZnI] <sub>2</sub> <b>15</b>	185
8.1.10	[{MeC(N <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> }ZnI] <sub>2</sub> LiI(OEt) <sub>2</sub> <b>16</b>	187
8.1.11	[ <sup>t</sup> BuC(NDipp) <sub>2</sub> ]ZnMe <b>18</b>	189
8.1.12	[ <sup>t</sup> BuC(NDipp) <sub>2</sub> ]ZnMe( <sup>t</sup> BuPy) <b>19</b>	191
8.1.13	[ <sup>t</sup> BuC(NDipp) <sub>2</sub> ]Zn( $\mu$ -I) <sub>2</sub> <b>20</b>	193
8.1.14	[ <sup>t</sup> BuC(NDipp) <sub>2</sub> ]ZnI[C(N <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] <b>21</b>	195
8.1.15	[ <sup>t</sup> BuC{N(H)Dipp} <sub>2</sub> ][Al{OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }] <sub>4</sub> <b>22</b>	198
8.1.16	[ <sup>t</sup> BuC(NDipp) <sub>2</sub> ]ZnSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> <b>23</b>	201
8.1.17	[ <sup>t</sup> BuC(NDipp) <sub>2</sub> ]ZnNTms <sub>2</sub> <b>24</b>	203
8.1.18	[Tms <sub>2</sub> NC(N <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Zn <b>25</b>	206
8.1.19	[Cp <sup>*</sup> C(N <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Zn <b>28</b>	208
8.1.20	[Cp <sup>*</sup> C(NCy) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Zn <b>29</b>	210
8.1.21	[Zn <sub>4</sub> ( $\mu^2$ -O)(O <sub>2</sub> CCp <sup>*</sup> ) <sub>6</sub> ] <b>30</b>	213
8.1.22	[Cp <sup>*</sup> CS <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Zn <b>32</b>	216
8.1.23	(MesnacnacH <sub>2</sub> )PF <sub>6</sub> <b>34</b>	218
8.1.24	MesnacnacZn(dmap)H <b>43</b>	220
8.1.25	[MesnacnacZn( $\mu$ -N <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> <b>44</b>	222
<b>8.2</b>	<b>DFT-Rechnungen</b>	<b>224</b>
8.2.1	Verbindung <b>18'</b>	224
8.2.2	Verbindung <b>18''</b>	231
<b>8.3</b>	<b>PGSE-Messung</b>	<b>238</b>
8.3.1	Messung von MesnacnacZn(dmap)H <b>43</b>	238
8.3.2	Messung von dmap	254
<b>9</b>	<b>VERBINDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>261</b>

<b>10</b>	<b>PUBLIKATIONEN .....</b>	<b>263</b>
<b>11</b>	<b>LEBENS LAUF.....</b>	<b>265</b>
<b>12</b>	<b>ERKLÄRUNG .....</b>	<b>267</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström ( $10^{-10}$ m)	Me	Methyl
Abb.	Abbildung	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Acac	Acetylacetonat	Mes'	2,6-Dimethylphenyl
Ad	Adamantyl	$\eta$	Haptizität
ALD	Atomic Layer Deposition	nacnacH	1,3-Diketimin
Bn	Benzyl	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Cp	Cyclopentadienyl		Kernresonanzspektroskopie
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	PGSE	Pulsed-Gradient-Spin-Echo
CVD	Chemical Vapor Deposition	Ph	Phenyl
Cy	Cyclohexyl	pm	Picometer ( $10^{-12}$ m)
d	Dublett	$i$ Pr	<i>iso</i> -Propyl
DFT	Density Functional Theory	ppm	parts per million
$\delta$	chemische Verschiebung	q	Quartett
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl	R	organischer Rest
dmap	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	RT	Raumtemperatur
DMF	Dimethylformamid	s	Singulett
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie	sep	Septett
E	Element des Periodensystems	Smp.	Schmelzpunkt
Et	Ethyl	s. o.	siehe oben
Et <sub>2</sub> O	Diethylether	t	Triplett
h	Stunde	Tab.	Tabelle
Hz	Hertz	$t$ Bu	<i>tert</i> -Butyl
IR	Infrarot	$t$ BuPy	4- <i>tert</i> -Butyl-Pyridin
J	Kopplungskonstante	THF	Tetrahydrofuran
L	Amidinatligand	Tms	Trimethylsilyl
L'	$\beta$ -Diketiminatligand	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$
M	Metall	vgl.	vergleiche
m	Multiplett	X	Halogen
		z. B.	zum Beispiel



# 1 EINLEITUNG

Thermodynamisch und kinetisch instabile bzw. labile Organometallkomplexe können durch den Einsatz geeigneter Liganden stabilisiert werden. Schon seit langen werden auf diesem Gebiet eine Vielzahl an Forschungsarbeiten getätigt. Seit den 50er Jahren dominierte in der Organometall- und Koordinationschemie der Cyclopentadienyl-Rest (Cp) und daraus abgeleitete Derivate (z. B. Pentamethylcyclopentadienyl Cp\*), als zusätzlicher Ligand zur Stabilisierung von Metallkomplexen. Von unzähligen Beispielen mit ausgewählten Metallen des gesamten Periodensystems wurde berichtet.<sup>[1]</sup> Sie sind relativ flexibel was ihre elektronischen und sterischen Eigenschaften betrifft, dennoch werden viele Reaktionen zur Entwicklung neuer geeigneterer Systeme durchgeführt. Mittelgroße Liganden, wie der Terphenyl-Ligand C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Ar<sub>2</sub>, haben sich ebenfalls durch ihren sterischen Anspruch in der Organometallchemie bewährt.<sup>[2]</sup> In den letzten Jahren haben sich aber vor allem *N,N'*-chelatisierende Liganden, wie Amidinate<sup>[3]</sup> und  $\beta$ -Diketimate<sup>[4]</sup>, etabliert. Sie sind ebenfalls elektronisch flexibel und sind in der Lage aufgrund ihrer Größe Metallzentren noch besser abzuschirmen. Hinzu kommt, dass sie als gute Donoren fungieren. Auch der chelatisierende *N,O*-Amidatligand rückt immer mehr in den Fokus.<sup>[5]</sup> Es hat sich herausgestellt, dass diese Ligandmetallkomplexe in der Lage sind kleine Moleküle, wie z. B. CO<sub>2</sub> oder CS<sub>2</sub>, zu aktivieren.

## 1.1 Amidinate

Amidinate<sup>[3,6-8]</sup>, Guanidinate<sup>[3,8,9]</sup> und  $\beta$ -Diketimate<sup>[4]</sup> haben als zweizählige *N,N'*-Chelatliganden in der Organometallchemie eine überaus vielseitige Verwendung gefunden. Zahlreiche Komplexe mit Haupt- und Nebengruppenelementen sowie den Lathanoiden und Actinoiden wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert.<sup>[3,7,8,10,11]</sup> Amidinate mit der allgemeinen Formel RC(NR')<sub>2</sub> können dabei als isovalenzelektronische Stickstoffanaloge des Carboxylatanions [RCO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> angesehen werden. Der Vorteil dieser Liganden besteht in der relativ einfachen Einstellung ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften durch Variation der organischen Substituenten R und R'.<sup>[12,13]</sup>

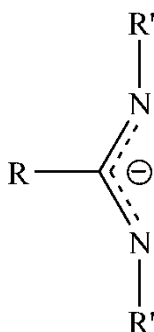


Abb. 1.1 Grundstruktur des Amidinatliganden.<sup>[3]</sup>

In Abhängigkeit des verwendeten Metalls und des Substitutionsmusters des Liganden bindet der Amidinatligand auf verschiedene Weise an das Zentralatom.<sup>[3,14-16]</sup>

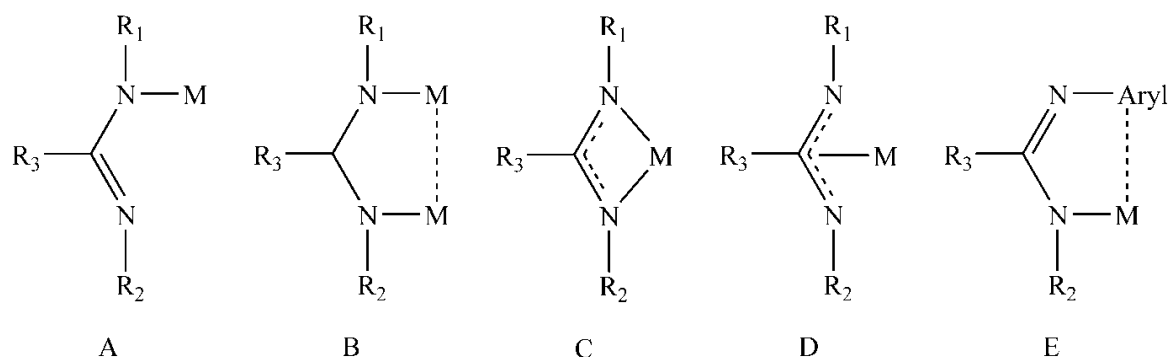
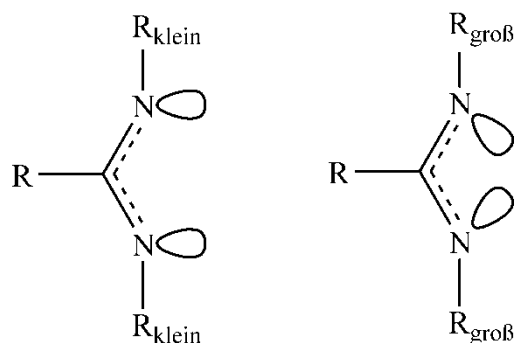
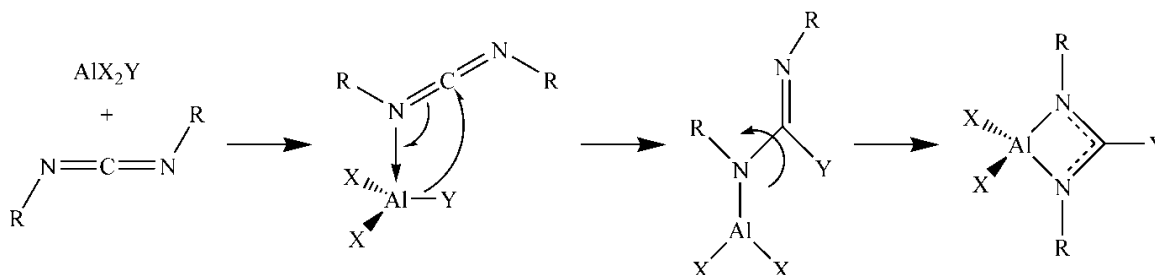


Abb. 1.2 Bindungsmodi des Amidinatliganden.<sup>[3,14-16]</sup>

Der Ligand kann als Zweielektronendonator über eine  $\sigma$ -Bindung monodentat ( $\eta^1$ , **A**) oder als Vierelektronendonator verbrückend-monodentat ( $\mu$ - $\eta^1$ - $\eta^1$ , **B**) an das Metall koordinieren. Ein sehr häufig auftretender Bindungsmodus des Liganden ist chelatisierend ( $\eta^2$ , **C**) als Vierelektronendonator. Zu den eher untypischen, aber dennoch bekannten Bindungsmodi, gehört zum einen der Bindungsmodus **D**, in dem eine  $\pi$ -Bindung zwischen Ligand und Metallatom vorliegt, und der Bindungsmodus **E**, bei dem das Metall monodentat ( $\eta^1$ ) an einem Stickstoffatom und über das  $\pi$ -Elektronensystem eines Aromaten bindet.<sup>[3,14-16]</sup> *Coles et al.*<sup>[17]</sup> untersuchten anhand von Amidinaluminiumkomplexen detailliert den Einfluss der Substituenten auf den Bindungsmodus. Werden Substituenten mit einem großen sterischen Anspruch eingesetzt, so verringert sich aufgrund der größeren Abstoßungskräfte der Substituenten untereinander der N-C-N-Bisswinkel und Bindungsmodus **C** wird bevorzugt. Bei kleineren Substituenten beobachtet man umgekehrt einen größeren N-C-N-Winkel, der die Koordination zweier Metallatome und damit Bindungsmodus **B** begünstigt.

Abb. 1.3 Einfluss der Substituentengröße auf den Bindungsmodus.<sup>[17]</sup>

Analoge Tendenzen postulierten *Rowley et al.*<sup>[18]</sup> in Studien zum Mechanismus zur Carbodiimidinsertion in Aluminiumalkyle. Ausgehend von einem Carbodiimid mit größeren organischen Resten R entsteht ein Chelatkomplex, indem sich zunächst durch Koordination eines Stickstoffatoms des Carbodiimids am Metall ein Addukt bildet und daraufhin die Alkylgruppe Y zum zentralen Kohlenstoff wandert. 180°-Drehung um die C-N-Bindung und anschließende Ausbildung einer zweiten Al-N-Bindung führt zum gewünschten Chelatkomplex (vgl. Abb. 1.4).

Abb. 1.4 Carbodiimidinsertionsmechanismus nach *Rowley et al.*<sup>[18]</sup>

Auch wenn die Bildung des Adduktes bislang experimentell nicht zweifelsfrei belegt werden konnte, kann die beobachtete Bildung des verbrückenden Komplexes  $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{CMe}]_2$ <sup>[19]</sup>, in dem lediglich kleine Methylgruppen als Reste vorkommen, sowie  $\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{CMe}$ <sup>[20]</sup>, in dem die sterisch anspruchsvolleren <sup>i</sup>Pr-Substituenten den Chelatkomplex begünstigen, als Beleg für diesen Mechanismus herangezogen werden.

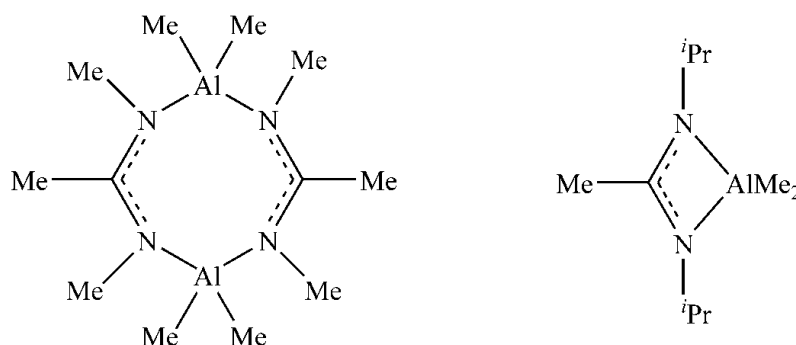


Abb. 1.5 Festkörperstruktur der Amidinaluminiumkomplexe  $[\text{MeC}(\text{NMe})_2\text{AlMe}_2]_2$  und  $[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{AlMe}_2]$  in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster.<sup>[19,20]</sup>

Neutrale und kationische Amidinatmetallkomplexe stellen in der Katalyse eine gute Alternative zu den Cyclopentadienylkomplexen dar. Aufgrund der bereits beschriebenen einfachen Einstellung der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Amidinatliganden werden die Komplexe als Katalysatoren in verschiedenen industriellen Prozessen wie beispielsweise in der Olefinpolymerisation (Ti, Hf, Zr),<sup>[21,22]</sup> der *rac*-Lactid-Polymerisation ( $\text{V}^{[23]}$ ) und der Ring-Opening-Polymerisation (ROP) von  $\epsilon$ -Caprolacton (La, Nd)<sup>[24]</sup> eingesetzt und weiterhin intensiv untersucht.<sup>[22,25]</sup> Erste Erfolge zeigen sich bereits in der Hydroaminierungs- und der intermolekularen Cyclisierungs-<sup>[26]</sup> als auch in der Hydrosilylierungsreaktion<sup>[27]</sup>. In diesem Zusammenhang sind auch Zinkkomplexe von Bedeutung.<sup>[28]</sup>

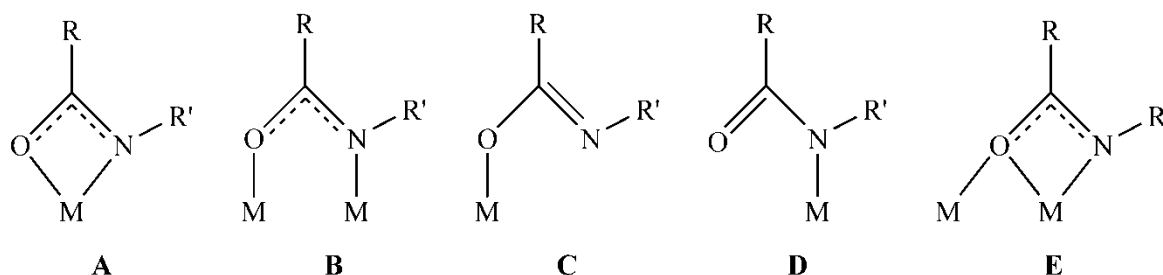
Zudem werden sie in der Materialsynthese als mögliche Precursoren für CVD-(Chemical Vapour Deposition)<sup>[11,14,29]</sup> und ALD-Verfahren (Atomic Layer Deposition)<sup>[29,30]</sup> geprüft. Flüchtige thermisch stabile Amidinatmetallkomplexe wurden bereits erfolgreich sowohl in CVD- (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ln) als auch in ALD-Verfahren (Fe, Zr, Co, Ni, Cu) für die Abscheidung entsprechender Metallnitride und Metalloxide eingesetzt.<sup>[11,14,29,31]</sup>

## 1.2 Amidate

Amidatkomplexe lassen sich bequem durch Insertionsreaktionen von Isocyanaten  $\text{RNCO}$  in  $\text{M-E}$ -Bindungen ( $\text{E} = \text{C}, \text{H}, \text{N}, \text{O}$ ) von Hauptgruppenmetallen<sup>[32,33]</sup>, Übergangsmetallen<sup>[34,35]</sup> und Lanthanoiden<sup>[36,37]</sup> synthetisieren.

Analog zu den Amidinatliganden besitzt auch das Anion des Carbonsäureamids, das Amidat, abhängig vom Metall und Substituenten am Liganden verschiedene Koordinationsmöglichkeiten.



Abb. 1.6 Bindungsmodi des Amidatliganden.<sup>[38,39]</sup>

Dementsprechend kann der Ligand chelatisierend an das Zentralatom binden (**A**) oder auch verbrückend-monodentat (**B**). Es gibt zusätzlich Beispiele, in denen der Ligand entweder nur über den Stickstoff (**C**) oder den Sauerstoff (**D**) bindet.<sup>[38,39]</sup> Im Allgemeinen tritt die Koordination über den Sauerstoff mit „harten“ Metallen und über den Stickstoff mit tendenziell „weicheren“ Metallen auf.<sup>[40,41]</sup> Darüber hinaus wurden Komplexe synthetisiert, in denen der Amidatligand chelatisierend oder verbrückend an das Metall koordiniert (**E**).<sup>[39]</sup>

*Huang et al.* synthetisierten eine Vielzahl an Amidataluminiumkomplexen mit sterisch unterschiedlichen Resten ( $R, R'$ ) um gezielt den Einfluss der Substituenten zu untersuchen. Dabei gingen sie nicht von Isocyanaten sondern von Amiden  $R'C(O)N(H)R''$  ( $R' = 4\text{-}^t\text{BuPh}, 2,6\text{-F}_2\text{-Ph}, \text{CF}_3, \text{Ph}, \text{CH}_3$ ;  $R'' = ^t\text{Bu}, \text{Ph}, \text{Bn}$ ) aus, welche unter Alkanabspaltung mit Aluminiumtrialkylen  $\text{AlR}_3$  ( $R = \text{Me}, \text{Et}$ ) umgesetzt wurden. Hierbei erhielten sie Komplexe in denen der Amidatligand sowohl einen chelatisierenden als auch einen verbrückten Koordinationsmodus zeigt. Neben dem sterischen Anspruch des Restes am Stickstoff spielt offenbar auch die Lewis-Basizität eine große Rolle. Ein basischer und sterisch weniger anspruchsvoller Amidatligand bevorzugt bei der Koordination am Aluminium die Bildung eines achteckigen Ringes, während sterisch anspruchsvolle und weniger basische Amidatliganden einen viergliedrigen Ring mit chelatisierenden Amidatliganden präferieren (vgl. Abb. 1.7).<sup>[5,42]</sup>

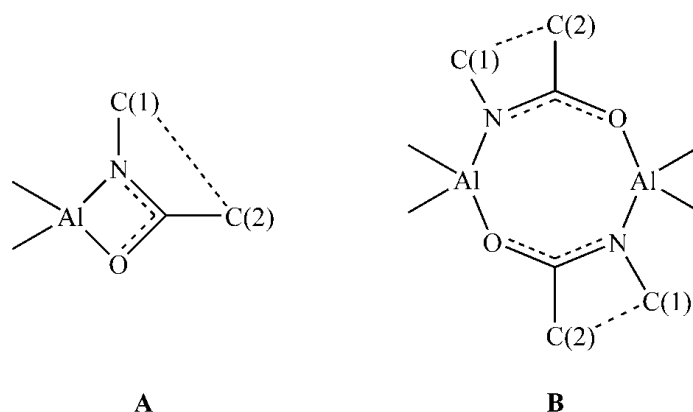


Abb. 1.7 Bindungsmodi von Amidataluminiumkomplexen.<sup>[5]</sup>

Anwendung finden Amidatmetallkomplexe vor allem in der Katalyse. Sie wurden bereits erfolgreich zur Polymerisation von  $\varepsilon$ -Caprolacton (Y, Al) und zur Hydroaminierung von Aminoalkanen (Ti, Zr)<sup>[40]</sup> eingesetzt.

## 1.3 $\beta$ -Diketiminat

$\beta$ -Diketiminat<sup>[4]</sup> gehören wie Amidinate<sup>[3,6-8]</sup> zu den monoanionischen  $N,N'$ -Chelatliganden. Wie die Amidinate die Stickstoffanaloga zur den Carboxylaten sind, so werden die  $\beta$ -Diketiminat als Stickstoffanaloga der  $\beta$ -Diketonaten bzw. Acetylacetonaten (acac) angesehen und werden daher auch als nacnac-Liganden bezeichnet.<sup>[4]</sup>

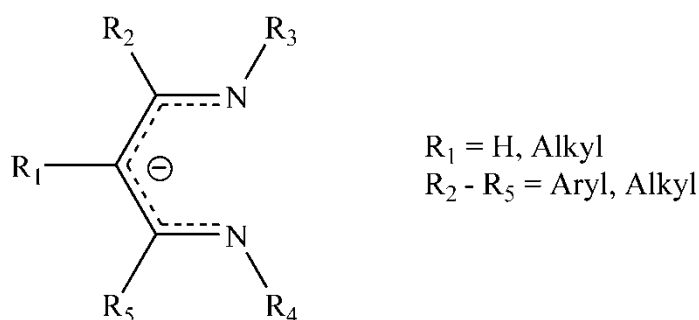


Abb. 1.8 Grundstruktur des  $\beta$ -Diketiminatliganden.<sup>[4]</sup>

Aufgrund ihres relativ großen sterischen Anspruchs werden sie gerne in der Organometallchemie eingesetzt. Ihre elektronischen und sterischen Eigenschaften lassen sich durch Variation der Substituenten R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> einstellen und sie zeichnen sich durch sehr gute Donoreigenschaften aus. R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> sind in der Regel sterisch anspruchsvolle Gruppen wie Dipp oder Mes.<sup>[4]</sup> Derartige Liganden wurden in der Vergangenheit insbesondere zur Stabilisierung niedervalenter Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen, wie z. B.

[Dippnacnac<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>]<sup>[43]</sup>, verwendet. Infolgedessen ist es nicht ungewöhnlich, dass bereits viele Hauptgruppen-<sup>[9,44,45]</sup> Nebengruppen-<sup>[46,47]</sup>, Lanthanoid-<sup>[48]</sup> und Actinoidmetallkomplexe<sup>[49]</sup> synthetisiert und strukturell charakterisiert wurden.

Für den  $\beta$ -Diketiminatligand können verschiedene Koordinationsmodi auftreten. Einerseits kann er als zweizähniger chelatisierender ( $\eta^2$ , **A**) Vierelektronendonator oder als einzähniger verbrückender ( $\mu$ - $\eta^1$ - $\eta^1$ , **B**) Zweielektronendonator an das Metallzentrum binden, andererseits kann er Metalle über eine Koordination am Backbone-C des Liganden binden (**C**).<sup>[50]</sup> Auch eine tridentate  $\eta^3$  (**D**)<sup>[51]</sup> und pentadentate  $\eta^5$  (**E**)<sup>[52]</sup> Koordination wurde schon beobachtet.

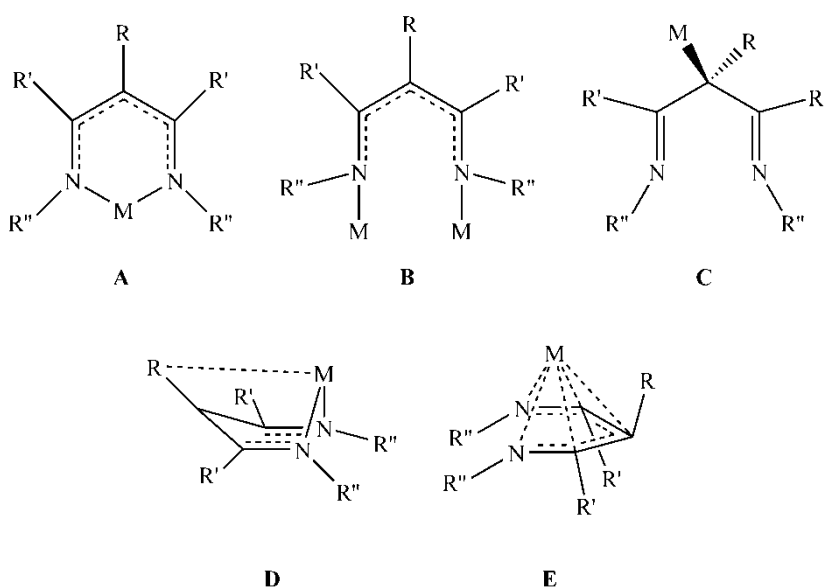


Abb. 1.9 Bindungsmodi des  $\beta$ -Diketiminatliganden.<sup>[50-52]</sup>

Im Vergleich zu den Amidinatliganden wird die Bildung des chelatisierend  $\eta^2$ -Komplexes im Gegensatz zum verbrückenden Komplex bevorzugt. Zwar tritt auch für die  $\beta$ -Diketimate eine verrückende Modifikation auf, aber durchaus seltener als für Amidinate. Im chelatisierenden  $\eta^2$ -Amidinatkomplex liegt ein viergliedriger Ring mit einer relativ hohen Ringspannung vor, wohingegen im  $\beta$ -Diketiminat ein sechsgliedriger Ring mit einem größeren N-M-N-Winkel und damit einhergehender kleinerer Ringspannung gebildet wird. Hinzu kommt, dass durch die Orientierung des freien Elektronenpaars an den beiden Stickstoffatomen des  $\beta$ -Diketiminatliganden die verbrückende Koordination eher ungünstig ist.<sup>[53]</sup>

Analog zu den Amidinaten werden auch die neutralen und kationischen  $\beta$ -Diketiminatkomplexe als Katalysatoren in verschiedenen industriellen Prozessen eingesetzt.  $\beta$ -Diketiminatmetallkomplexe wurden vor allem in der Ring-Opening-Polymerisation (ROP) von Lactiden<sup>[45,54-56]</sup> und in der Copolymerisation von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid<sup>[57,58]</sup> verwendet. Während sich zur Polymerisation von Olefinen Ni-, Sc-, Ti-, V- oder Cr- $\beta$ -Diketiminatkomplexe als nützlich erwiesen,<sup>[59]</sup> kommen für deren Hydrierung Rh(I)- $\beta$ -Diketiminatkomplexe<sup>[60]</sup> zum Einsatz.

$\beta$ -Diketiminatzinkkomplexe wurden ebenfalls als mögliche Katalysatoren untersucht. Vor allem Komplexe des Typs  $L'ZnR$  ( $L' = \beta$ -Diketiminat;  $R = NR'_2, OR'$ ) sollen als potentielle „single-site“-Katalysatoren in der ROP von Lactiden und in der Copolymerisation von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid Anwendung finden.<sup>[55]</sup>

### 1.4 Aktivierung von CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub>

Moleküle wie CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> zeichnen sich durch eine relativ geringe Reaktivität aus. Die Aktivierung solcher Moleküle steht daher im Fokus vieler Forschungsarbeiten.<sup>[61-63]</sup> Eine vielversprechende Möglichkeit, diese relativ inerten Moleküle zu aktivieren, liegt in der Koordination der Moleküle an eine Metallverbindung.<sup>[61-65]</sup>

Die chemische Fixierung und die Umwandlung des Kohlendioxids hat in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit angesichts des fortschreitenden Klimawandels erregt. CO<sub>2</sub> ist ein wichtiger C1-Baustein in der organischen Synthese, da es ungiftig, reichlich vorhanden und günstig ist.<sup>[63,66,67]</sup> Allerdings ist CO<sub>2</sub> thermodynamisch sehr stabil und kinetisch träge, was seinen Einsatz in der industriellen Synthese begrenzt.<sup>[62]</sup> Die Struktur von CO<sub>2</sub> lässt sich durch folgende Mesomerieformeln beschreiben:

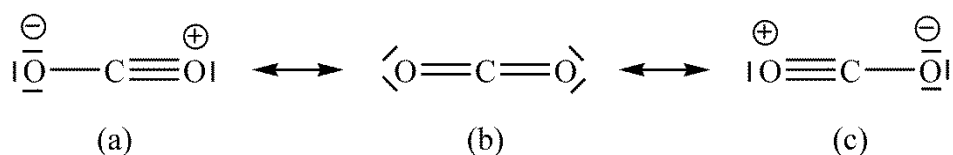


Abb. 1.10 Mesomerieformeln von CO<sub>2</sub>.<sup>[67,68]</sup>

Zwar haben die Strukturen (a) und (c) nur geringes Gewicht, dennoch spricht die C-O-Bindungslänge von 1.16 Å für die Grenzformeln (ber. C-O-Einfachbindung 1.43 Å, C-O-Doppelbindung 1.23 Å, C-O-Dreifachbindung 1.10 Å).<sup>[68]</sup>

Trotz der starken CO-Doppelbindung, welche die geringe Reaktivität von  $\text{CO}_2$  bedingt, kann  $\text{CO}_2$  aktiviert werden. Der Elektronegativitätsunterschied zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff führt zu einer negativen Polarisierung an den O-Atomen und einer positiven Partialladung am C-Atom. Somit können die Sauerstoffe elektrophil und der Kohlenstoff nukleophil angegriffen werden, woraus sich gegenüber Metallen eine Vielzahl an Bindungsmodi ergeben.<sup>[68-70]</sup> Neben der Koordination von einem Molekül  $\text{CO}_2$  an einem Metallzentrum können auch zwei  $\text{CO}_2$ -Moleküle an einem Metall bzw. mehrere Metalle an einem  $\text{CO}_2$ -Molekül koordinieren. Auch von Verbindungen, in denen Metalle und  $\text{CO}_2$  Ringe oder Ketten bilden, wurde bereits berichtet.<sup>[65,71]</sup>

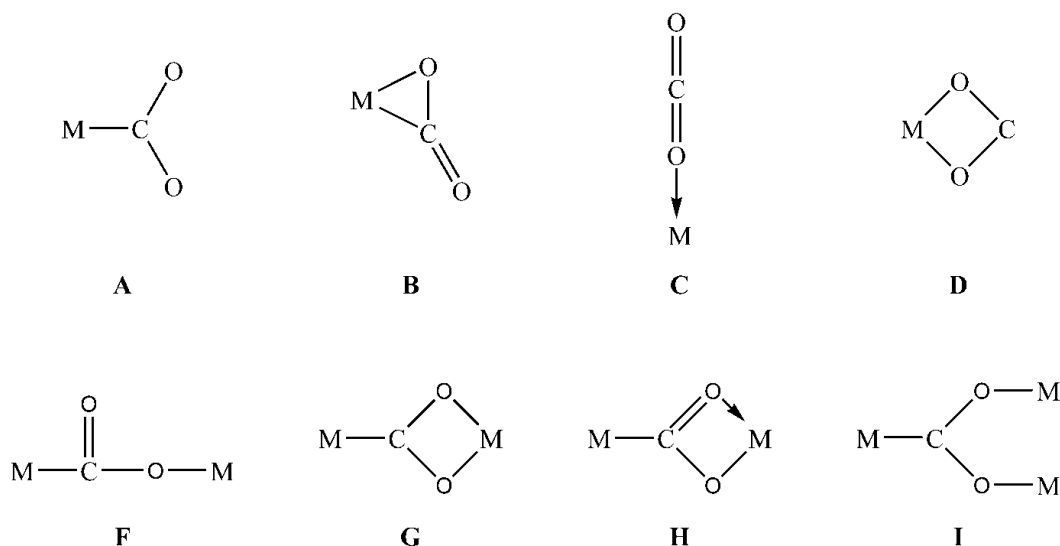


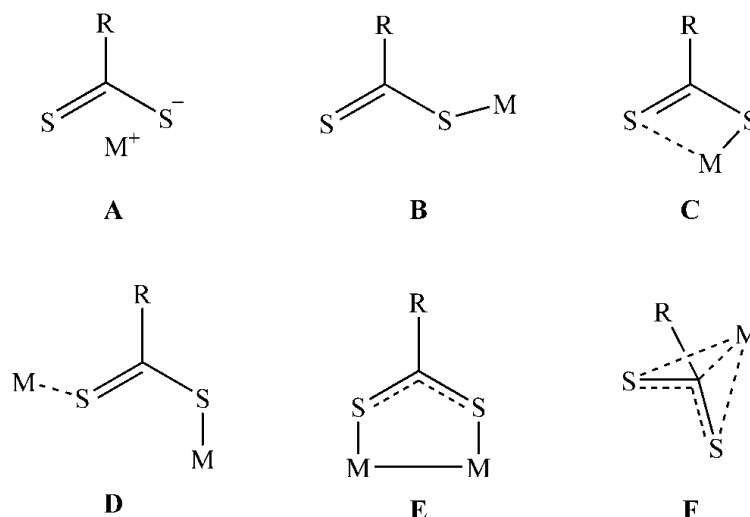
Abb. 1.11 Bindungsmodi von  $\text{CO}_2$ .<sup>[71]</sup>

Nur starke Nukleophile wie Organolithiumverbindungen oder Grignard-Reagenzien reagieren spontan mit  $\text{CO}_2$  unter Bildung der entsprechenden Carbonsäuren.<sup>[69]</sup> Aus diesem Grund sind Aktivierungsreaktionen von  $\text{CO}_2$  über direkte Koordination an einem Übergangsmetallkomplex, welcher die Aktivierungsenergie für weitere Reaktionen herabsetzt, von großem Interesse. Insertionsreaktionen von  $\text{CO}_2$  in  $\text{M-X}$  ( $\text{M}$  = Metall,  $\text{X}$  = C, N, H, O, P) wurden bereits intensiv untersucht.<sup>[72,73]</sup> Während Insertionsreaktionen von  $\text{CO}_2$  in die  $\text{M-C}$ -Bindung unter Bildung einer C-C-Bindung zu Carboxylatkomplexen führen, reagiert  $\text{CO}_2$  mit  $\text{M-O-}$  oder  $\text{M-N-}$ Verbindungen unter Insertion in die  $\text{M-O-}$  bzw.  $\text{M-N-}$ -Bindung zu Carbonaten bzw. Carbamaten. Die Insertion von  $\text{CO}_2$  in die  $\text{M-H-}$ -Bindung führt dagegen zur Bildung eines Formiatkomplexes.<sup>[72]</sup> Vor kurzem wurden Carboxylierungsreaktionen von Organoborsäure, Organozink- und Organozinnverbin-

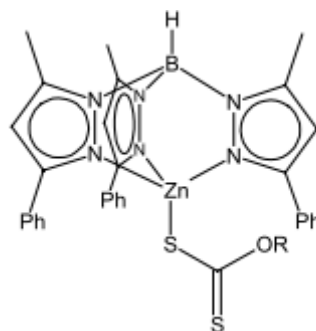
dungen unter Verwendung von CO<sub>2</sub> beschrieben, die durch Komplexe der späten Übergangsmetalle (Rh, Ni und Pd) katalysiert werden.<sup>[74]</sup>

Die Organozinkverbindungen RZnX und R<sub>2</sub>Zn haben sich in der Vergangenheit aufgrund ihrer Nukleophilie und ihrer höheren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen im Gegensatz zu den Organolithium- und Grignardverbindungen in zahlreichen organischen Reaktionen etabliert. Dennoch sind bisher nur Zinkhydride, -alkoxide und -amide bekannt, die mit CO<sub>2</sub> unter Insertion in die Zn-H-, Zn-O- bzw. Zn-N-Bindung zu Zinkformiate, -carbonate und -carbamate reagieren.<sup>[75-77]</sup> Zinkamide, -alkoxide und -carboxylate werden als *living single-site* Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid und in der Copolymerisation von Epoxid mit CO<sub>2</sub> eingesetzt.<sup>[54,58]</sup> Insertionsreaktionen in die Zn-C-Bindung sind dagegen deutlich weniger bevorzugt und finden daher typischerweise in Gegenwart von Komplexen mit elektronenreichen Übergangsmetallen (z. B: Ni, Pd) als Katalysatoren statt.<sup>[78]</sup> Kondo *et al.* berichteten erst kürzlich von einer Carboxylierungsreaktion von Organozinkverbindungen mit CO<sub>2</sub> ohne Anwesenheit eines Übergangsmetalls als Katalysator. Bei dieser direkten Carboxylierungsreaktion hat jedoch das Lösemittel DMF einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion.<sup>[79]</sup>

Reaktiver als CO<sub>2</sub> ist CS<sub>2</sub>. Mit einem kleineren Ionisierungspotential (10.09 eV) und einer höheren Elektronenaffinität (1.0 eV) ist CS<sub>2</sub> gegenüber CO<sub>2</sub> mit 13.78 bzw. -0.6 eV ein besserer  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor.<sup>[72]</sup> Koordinations-, Additions-, Spaltungs- und Insertionsreaktionen wurden detailliert untersucht und aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit als Modellreaktion zur CO<sub>2</sub>-Aktivierung verwendet. Dennoch wurde das Verhalten von CS<sub>2</sub> gegenüber Metallkomplexen nicht so intensiv untersucht wie die Reaktivität von CO<sub>2</sub>. Die beobachteten Bindungsmodi RCS<sub>2</sub> entsprechen denen der bereits gebildeten Amidinaten, Amidaten und Carboxylaten. Thiocarboxylate können als unkoordiniertes freies Anion (**A**), als monodentater Ligand (**B**) oder chelatisierender  $\eta^2$ -Ligand (**C**) vorliegen. Auch Komplexe, in denen der Ligand zweifach monodentat an zwei Metallen (**D**), verbrückend zu zwei Metallen (**E**) oder  $\eta^3$  tridentat (**F**) bindet, wurden beobachtet. Der Koordinationsmodus hängt dabei sowohl vom Metall als auch vom Substituenten R ab.<sup>[80]</sup>

Abb. 1.12 Bindungsmodi von  $\text{CS}_2$ .<sup>[80]</sup>

In der Vergangenheit wurden bereits Insertionsreaktionen von  $\text{CS}_2$  in die M-R-Bindung ( $\text{R} = \text{C}, \text{N}, \text{OH}, \text{OR}, \text{H}$ ) untersucht und zahlreiche Komplexe mit Haupt- und Nebengruppenelementen sowie den Lanthanoiden und Actinoiden wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert.<sup>[72,80]</sup> *Darensbourg et al.* berichteten über  $\text{CS}_2$ -Insertionsreaktionen in die Cd-OPh-Bindung und in die W-OH-Bindung.<sup>[81]</sup> *Roesky et al.*<sup>[46]</sup> beobachteten eine  $\text{CS}_2$ -Insertion in eine Al-C-Bindung und *Chang et al.*<sup>[32]</sup> berichteten über Insertionsversuche von  $\text{CS}_2$  in die Mg-C-Bindungen unter Bildung der entsprechenden Thiocarbonatkomplexe. 2002 konnten *Vahrenkamp et al.* Zinkkomplexe synthetisieren und strukturell charakterisieren. Diskutiert wurden Insertionsreaktionen von  $\text{CS}_2$  in Zn-OH-, Zn-H- und Zn-OR-Bindungen.  $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}\text{ZnOR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{CF}_3$ ) reagiert mit  $\text{CS}_2$  bei RT zum korrespondierenden Thiocarboxylatkomplex  $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}\text{ZnSC(S)OR}$ .<sup>[82]</sup> Detaillierte Untersuchungen von  $\text{CS}_2$  in die Zn-H- oder Zn-C-Bindungen wurden jedoch bisher nicht publiziert.

Abb. 1.13 Struktur von  $\text{Tp}^{\text{Ph,Me}}\text{ZnSC(S)OR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{CF}_3$ ).<sup>[82]</sup>

Für eine erfolgreiche Insertion ist es wichtig, dass die Nukleophilie des am Zink gebundenen Restes groß genug ist, um den elektrophilen Kohlenstoff vom  $\text{CS}_2$  oder auch von anderen Heterokumulenen wie  $\text{CO}_2$ , Carbodiimiden oder Isocyanaten angreifen zu können. Als Model für die Insertionsreaktion kann ein „Vierzentren-Mechanismus“ herangezogen werden.<sup>[83]</sup>

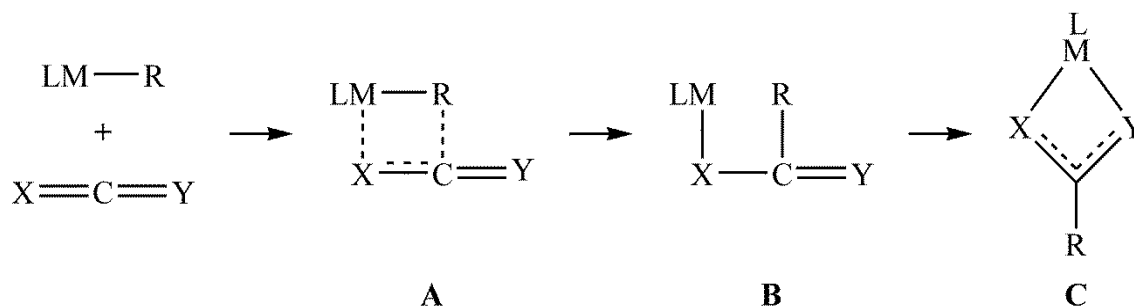


Abb. 1.14 Allgemeiner Mechanismus zur Insertionsreaktion von  $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$  in die M-R-Bindung.<sup>[83]</sup>

Im ersten Schritt koordiniert das  $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ -Molekül an die M-R-Einheit. Die Aktivierung des  $\text{XCY}$ -Moleküls erfolgt durch die Koordination des Lewis-sauren Zinks und dem nukleophilen Angriff des am Zink gebundenen Restes auf das  $\text{XCY}$ -Molekül. Dabei entsteht im Übergangszustand ein viergliedriger Ring (**A**). Durch anschließende Protonenwanderung wird das entsprechende Produkt gebildet, wobei dieses dann als end-on-verbrückter Komplex (**B**) oder chelatisierender Komplex (**C**) vorliegen kann.



## 2 ZIEL DER ARBEIT

Vorrangiges Ziel dieser Arbeit war die Synthese und strukturelle Charakterisierung neuer Organozinkverbindungen unter Verwendung von  $N,N'$ -chelatisierenden Amidinat-,  $\beta$ -Diketiminat- und  $N,O$ -chelatisierenden Amidatliganden und Untersuchungen zu ihrer Reaktivität. Zudem sollte die Fähigkeit von Zinkorganylen  $ZnR_2$  hinsichtlich der Aktivierung kleiner Moleküle, insbesondere Heterokumulenen, untersucht werden.

Frühere Arbeiten im Arbeitskreis *Schulz* zeigten, dass die Reaktion von  $ZnMe_2$  mit  $C(N^iPr)_2$  unter CH-Aktivierung die Bildung mehrkerniger Amidinatzinkkomplexe erlaubt (Abb. 2.1).<sup>[84]</sup> Ziel sollte daher sein, durch Reaktionen von  $ZnMe_2$  und verschiedenen Carbodiimiden  $C(NR)_2$  ( $R = Et, Cy, Ph$ ) die generelle Eignung dieser Reaktion zur Bildung mehrkerniger Amidinatzinkkomplexe zu untersuchen. Zusätzlich sollte anhand dieser Reaktion der bis heute unbekannte Reaktionsmechanismus aufgeklärt werden.

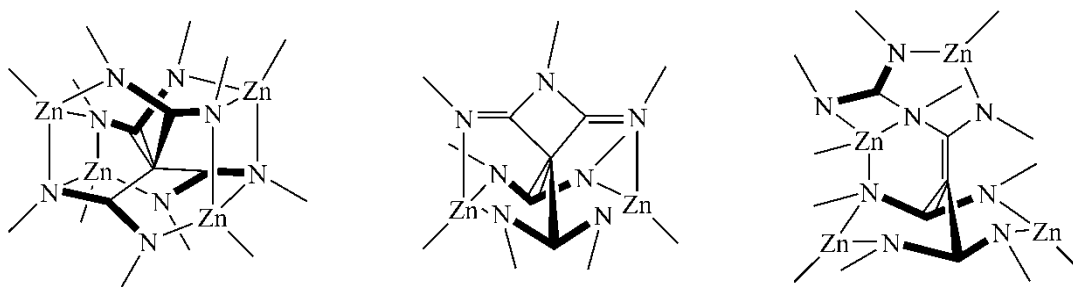


Abb. 2.1 Strukturausschnitte der mehrkernigen Amidinatzinkkomplexe. Amidinateinheiten mit  $\pi$ -Elektronensystem sind hervorgehoben. Me- und  $^iPr$ -Gruppen sind nicht gezeigt.<sup>[84]</sup>

Die Untersuchungen der Insertionsreaktionen von  $ZnMe_2$  mit Carbodiimiden sollten zudem auf isoelektronische Heterokumulene, insbesondere Isocyanate des Typs  $RNCO$  ( $R = ^iPr, ^tBu, F_5C_6$ ) ausgedehnt werden. Zudem waren entsprechende Reaktionen mit  $CO_2$  und  $CS_2$  von großer Bedeutung.

Von besonderem Interesse waren neben den mehrkernigen Organozinkkomplexen auch die Synthese und Charakterisierung von Mono- und Bisamidinatzinkkomplexen. Vor allem für die heteroleptischen Amidinatzinkkomplexe des Typs  $LZnR$  ( $L = \text{Amidinat}; R = Me, I, NTms_2$ ) sollte ein genereller Syntheseweg etabliert und die Komplexe anschließend auf ihre Reaktivität untersucht werden. Dazu wurden neben Substitutions- und Additionsreaktionen, auch Reduktions- und Insertionsreaktionen durchgeführt.

## 2 ZIEL DER ARBEIT

---

Ein weiteres Ziel bestand in der Synthese kationischer Amidinatzinkkomplexe, da sie als potentielle Aktivatoren für katalytische Prozesse sehr interessant sind. Diese sollten ausgehend von LZnMe durch Reaktion mit  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  bzw. ausgehend von LZnI durch Reaktion mit  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  synthetisiert werden.

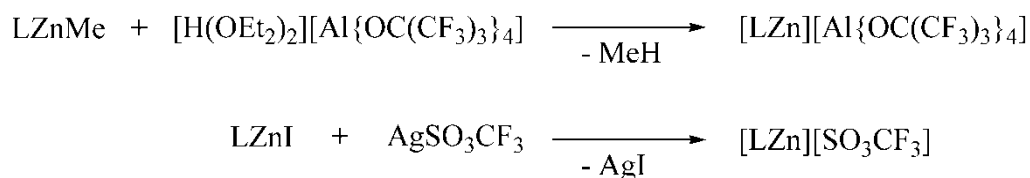


Abb. 2.2 Möglicher Syntheseweg zur Darstellung von kationischen Amidinatzinkkomplexen.

Zudem sollten  $\beta$ -Diketiminatzinkkomplexe auf ihre Reaktivität untersucht werden. Neben der Synthese eines kationischen Komplexes ausgehend von  $\text{L}'\text{ZnCl}$  ( $\text{L}' = \beta$ -Diketiminat) stand vor allem die Untersuchung von Insertions-, Additions- und Substitutionsreaktionen des kürzlich publizierten  $[\text{MesnacnacZn}(\mu\text{-H})_2]^{[85]}$  im Vordergrund. Dazu wurden Reaktionen mit den isoelektronischen Isocyanaten, Isothiocyanaten und Trimethylsilylazid durchgeführt. Außerdem wurde das Verhalten von  $\text{L}'\text{ZnH}$  gegenüber der Lewis-Base dmap untersucht.

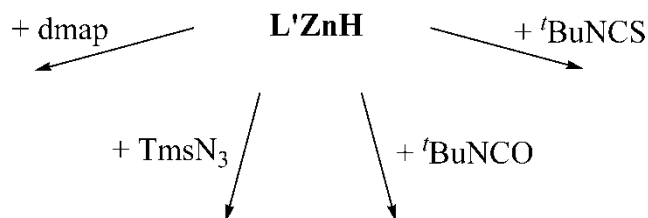


Abb. 2.3 Übersicht der Reaktionen ausgehend von  $\text{L}'\text{ZnH}$ .

## 3 THEORETISCHER TEIL

### 3.1 Darstellung von mehrkernigen Amidinatzinkkomplexen

#### 3.1.1 Carbodiimide

Carbodiimide sind Ausgangsstoffe für die Synthese von Amidinatkomplexen. Sie gehören zu den Heterokumulenen und basieren auf der Struktur der Allene. Sie sind Derivate der tautomeren Form des Cyanamids, wobei das dem Cyanamid entsprechende unsubstituierte Carbodiimid unter Normalbedingungen allerdings instabil ist und bislang nur in einer Argonmatrix bei 20 K nachgewiesen werden konnte.<sup>[86]</sup>

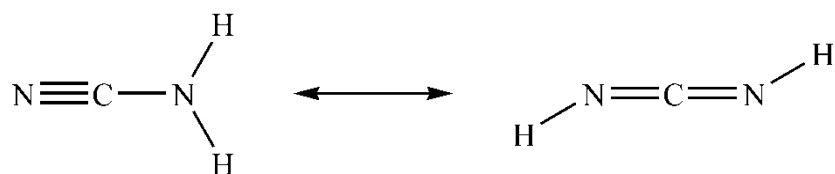


Abb. 3.1 Tautomerie des Cyanamids und des Carbodiimids.<sup>[86]</sup>

Die Stickstoffatome im Carbodiimid sind  $sp^2$ - und der Kohlenstoff  $sp$ -hybridisiert. Der zentrale Kohlenstoff ist elektronenarm und steht folglich für nucleophile Angriffe zur Verfügung, während die elektronenreichen Stickstoffatome elektrophile Angriffe erlauben. Je nach sterischem Anspruch des Substituenten variiert im Gegensatz zu dem linear aufgebauten Allen sowohl der NCN-Winkel ( $166^\circ$ - $170^\circ$ ), als auch der RNC-Winkel ( $123^\circ$ - $180^\circ$ ).<sup>[86-88]</sup> Der Substituent R kann eine Alkyl-, Aryl-, Acyl-, Aroyl-, Imido- oder Sulfonyl-Gruppe sein. Aber auch N-, Si-, P- und Metall-substituierte Carbodiimide sind bekannt.<sup>[89]</sup>

Die ersten Darstellungen von Carbodiimiden erfolgten bereits 1852 von *Hinterberger*<sup>[90]</sup> und *Zinin*<sup>[91]</sup> und 1861 von *Biziro*<sup>[92]</sup>. Eine Strukturaufklärung gelang *Weith* 1873.<sup>[93]</sup> Für die Synthese von symmetrischen Carbodiimiden steht eine Vielzahl einfacher, in guten Ausbeuten verlaufender Reaktionswege zur Verfügung. Die Dehydratisierung von Harnstoffen mit einem bestehenden NCN-Gerüst liefert beispielsweise ebenso gute Ausbeuten an Carbodiimid wie die Decarboxylierung von Isocyanaten. Im Rahmen dieser Arbeit hat sich jedoch die Reaktion von Thioharnstoffen mit Quecksilberoxid etabliert. Durch die Wahl des Thioharnstoffes wird der Substituent am Carbodiimid bestimmt ( $R_1$ ,  $R_2$  = Alkyl-, Aryl-Gruppen). Das Schwermetalloxid dient zur Desulfonierung des

Thioharnstoffs unter Bildung des Carbodiimids, unlöslichem HgS und H<sub>2</sub>O, welches durch Zugabe von Trocknungsmitteln (Bsp. MgSO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) abgefangen wird und die Umsetzung vom entstandenen Carbodiimid mit dem Wasser zum entsprechenden Harnstoff unterbindet.<sup>[87,89]</sup>

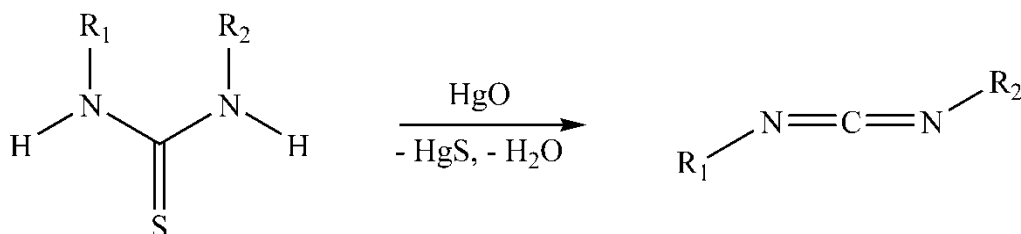


Abb. 3.2 Synthese von Carbodiimiden aus Thioharnstoffen.<sup>[87,89]</sup>

Carbodiimide reagieren aufgrund ihrer elektronischen Struktur bereitwillig mit einer Fülle an metallorganischen Verbindungen zu den Amidinatmetallkomplexen. Hier bindet das Amidinat in unterschiedlicher Weise an das Metallatom (s. Einleitung).<sup>[3,6-8]</sup> Zusätzlich finden die Carbodiimide aber auch Verwendung in der Polymerchemie, wo sie als Hydrolyse- und Alterungsschutzmittel in Polyester- und Polyurethankunststoffen auftreten. In diesem Fall fungiert das Carbodiimid mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff als Lewis-Base und bildet Donor-Akzeptorkomplexe aus.<sup>[94]</sup>

#### 3.1.2 Dialkylzinkverbindungen

Eine über 150 Jahre alte geschichtliche Entwicklung liegt der Entdeckung von metallorganischen Reagenzien zugrunde. *F. Wöhler* synthetisierte 1840 als erster Diethyltellur.<sup>[95]</sup> *E. Frankland* gelang bereits 1849 erstmals die Herstellung von Diethyl- und Dimethylzink, den ersten Organometallverbindungen mit einer  $\sigma$ -Metall-Kohlenstoff-Bindung.<sup>[69,95]</sup> Trotz der frühen Entdeckung beschränkten sich die ersten Forschungsarbeiten aber allein auf die Charakterisierung der gefundenen Verbindungen. Um 1900 sorgten Arbeiten von *P. Barbier*<sup>[96]</sup> und *V. Grignard*<sup>[97]</sup> für Aufsehen. Sie entwickelten Magnesiumorganylhalogenide (RMgX), die sogenannten Grignard-Reagenzien, welche heute zu den bedeutendsten metallorganischen Verbindungen zählen. Metallorganyle können in Abhängigkeit vom Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff- und Metallatom in mehr oder weniger polare Reagenzien eingeteilt werden. Je größer der Elektronegativitätsunterschied ist, desto höher die Polarität der Kohlenstoff-Metall-Bindung und folglich steigt die Nucleophilie des Reagenzes. Zinkorganyle sind

Nucleophile und Lewis-Säuren, gleichzeitig jedoch weniger nucleophil als Grignard-Reagenzien. Wegen der niedrigeren Reaktivität im Vergleich zu den Grignard-Reagenzien können Additionsreaktionen mit Zinkorganylen stereoselektiv und unter Übertragung der Alkylgruppe verlaufen. Ansonsten reagieren sie in der Regel nur in Gegenwart geeigneter Katalysatoren.<sup>[69,98]</sup>

In der Literatur werden zur Synthese der Dialkylzinkverbindungen verschiedene Methoden beschrieben. *Frankland* erhielt Diethylzink durch die Direktsynthese. Das Problem bei dieser Methode ist die Bildung einer Oxidschicht auf dem elementaren Zink, welches dadurch unreaktiv ist. Behandlung mit Ultraschall und anschließender Umsetzung mit Kupfersalzen führt hingegen zum reaktiven Zink-Kupfer-Paar Zn(Cu), welches dann mit einem Alkylhalogenid bei 100 - 110 °C zu einem Alkylzinkhalogenid reagiert. Weiteres Erwärmen führt zur Dismutierung unter Bildung der Dialkylzinkverbindung und dem Zinkhalogenid.<sup>[68,99,100]</sup>



Abb. 3.3 Direktsynthese von Zinkdialkylen.<sup>[100]</sup>

Zinkorganische Verbindungen können auch durch Transmetallierung gewonnen werden. Vorläufer können neben Organolithiumverbindungen und Grignard-Reagenzien (R = Alkyl, X = Halogen) auch Organoquecksilber- oder Organoaluminiumverbindungen sein.<sup>[68,99,100]</sup>

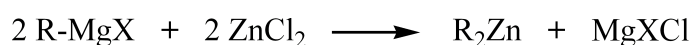
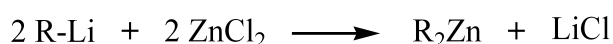


Abb. 3.4 Transmetallierungsreaktion.<sup>[100]</sup>

Die genannten Synthesemethoden für Dialkylzinkverbindungen haben oft den Nachteil, dass die Dialkylzinkverbindungen nicht vollständig vom Nebenprodukt abgetrennt werden können. Darüber hinaus können sich gerade mit den Alkalisalzen at-Komplexe (Zinkate) bilden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem mit der Dialkylzinkverbindung ZnMe<sub>2</sub> gearbeitet. Ausgehend vom Grignard-Reagenz besteht bei der Synthese von ZnMe<sub>2</sub>, welches einen Siedepunkt von 46 °C aufweist, das Problem, den als Lösungsmittel

verwendeten Diethylether (Siedepunkt 36 °C) vollständig vom Produkt zu trennen. Eine Methode, die Reaktion ohne Lösungsmittel durchzuführen, besteht in der direkten Umsetzung von Zinkchlorid mit Trimethylaluminium. Die anschließende fraktionierte Destillation liefert sauberes  $\text{ZnMe}_2$ .<sup>[101]</sup>

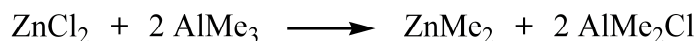


Abb. 3.5 Synthese von Dimethylzink.<sup>[101]</sup>

Noch besser bewährt hat sich die Reaktion von  $\text{AlMe}_3$  mit Zinkacetat zur Darstellung von lösungsmittelfreien  $\text{ZnMe}_2$ . Durch Destillation wird das reine Produkt in guter Ausbeute erhalten.<sup>[102]</sup>

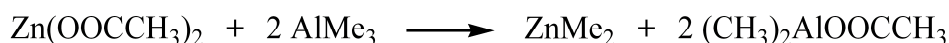


Abb. 3.6 Synthese von Dimethylzink.<sup>[102]</sup>

#### 3.1.3 Synthese und Reaktivität von mehrkernigen

##### Amidinatzinkkomplexen

Die Reaktionen von Hauptgruppen- und Übergangsmetallalkylen mit Carbodiimiden führten typischerweise unter Insertion des Carbodiimids in die M-C-Bindung zur Bildung des korrespondierenden Amidinatmetallkomplexes.

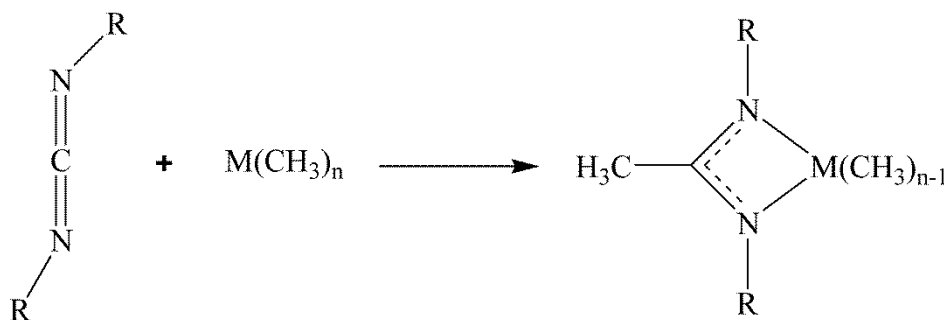


Abb. 3.7 Darstellung eines Amidinatmetallkomplexes.<sup>[11,16]</sup>

Untersuchungen von *Schulz et al.* zeigten im Falle der Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$  jedoch ein überraschendes Ergebnis: unter CH-Aktivierung und Freisetzung von Methan konnten drei verschiedenen mehrkernige Amidinatzinkkomplexe isoliert werden.<sup>[84]</sup> Diese Reaktion ist präzedenzlos in der Amidinatchemie. Daraufhin galt unser Interesse der detaillierten Untersuchung der Reaktivität und der Identifizierung des Mechanismus.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden Reaktionen von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $\text{C}(\text{NR})_2$  ( $\text{R} = \text{Cy}, \text{Et}, \text{Dipp}, \text{Ph}, ^t\text{Bu}, \text{SiMe}_3$ ) in Toluol bei  $110^\circ\text{C}$  und 60 h durchgeführt. Für die sterisch anspruchsvolleren Carbodiimide ( $\text{R} = ^t\text{Bu}, \text{SiMe}_3, \text{Dipp}$ ) konnte keine Reaktion beobachtet werden. Noch extremere Reaktionsbedingungen, wie  $140^\circ\text{C}$  und Verzicht auf Lösungsmittel, führten zur Zersetzung von  $\text{ZnMe}_2$  zu elementarem Zink. Reaktionen von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $\text{C}(\text{NR})_2$  ( $\text{R} = \text{Cy}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) führten dagegen zu den gewünschten Produkten.

Die Reaktion von getrocknetem  $\text{C}(\text{NCy})_2$  mit  $\text{ZnMe}_2$  im Verhältnis 1:1 führte nach fünf Tagen bei  $110^\circ\text{C}$  erstmals zu einem Produktgemisch aus vier Komplexen (**1** - **4**). Dabei ist es essentiell mit getrocknetem  $\text{C}(\text{NCy})_2$  zu arbeiten, um die gleichzeitige Bildung des partiell-oxidierten Komplexes **5** zu unterbinden. Lässt man äquimolare Mengen von  $\text{ZnMe}_2$  und  $\text{C}(\text{NR})_2$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$ ) für 48 h bei  $90^\circ\text{C}$  reagieren, erhält man bei der Reaktion mit  $\text{C}(\text{NEt})_2$  analog zu **1** und **2** den symmetrischen Komplex  $\{[\text{MeZn}]_4[\text{C}(\text{EtNCNEt})_4]\}$  **6** und  $\{[\text{MeZn}]_2[\text{C}(\text{EtNCNEt})_2(\text{C}_2(\text{NEt})_3)]\}$  **7**. Bei der Reaktionen mit  $\text{C}(\text{NPh})_2$  ausschließlich das symmetrische Produkt  $\{[\text{MeZn}]_4[\text{C}(\text{PhNCNPh})_4]\}$  **8**, welches über das gleiche Grundgerüst wie **1** und **6** verfügt. Durch fraktionierte Kristallisation konnten die Produkte getrennt werden. Die isolierten Produkte **1** - **8** sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

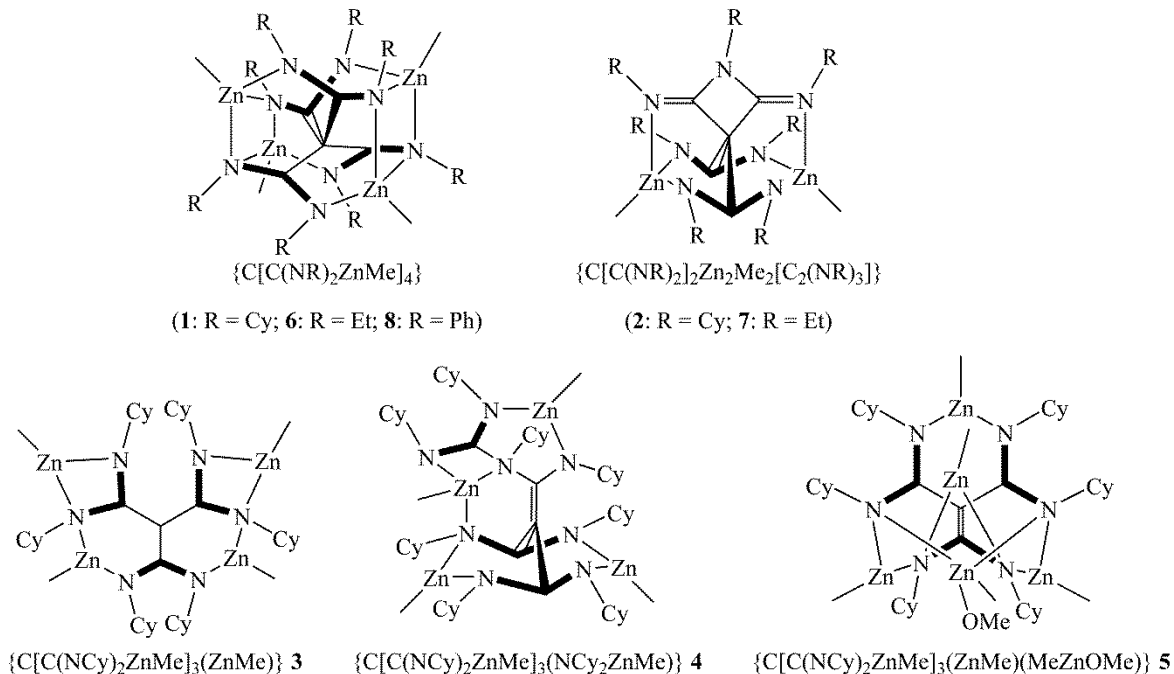


Abb. 3.8 Isolierte Produkte bei der Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $\text{C}(\text{NR})_2$ . Amidinateinheiten mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystemen sind hervorgehoben.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1** - **8** zeigen die erwarteten Signale für den Amidinatsubstituenten sowie für die Zn-Me-Gruppen. Für die Verbindungen **1**, **2**, **3**, **6**, **7**

und **8** wird ein Singulett für die Zn-Me-Gruppe erhalten, was für die hohe Symmetrie der Komplexe in Lösung spricht. Dementsprechend tauchen in dem unsymmetrischen Vierkernkomplex **4** vier Signale für die nicht äquivalenten Zn-Me-Gruppen auf. Zusätzlich zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR von **6** noch zwei Triplets und zwei Quartetts mit gleicher relativer Intensität für die nicht äquivalenten Et-Gruppen und das  $^1\text{H}$ -NMR von **8** ein breites Multipllett für die Ph-Gruppen mit gleicher relativer Intensität zur Zn-Me-Gruppe. Die Signale für die Cyclohexylgruppen sind aufgrund des Auftretens von geminalen und vicinalen Kopplungen schwer zu interpretieren. Für Komplex **1** werden zwei Signale, für Komplex **2** drei Signale für das  $\text{C1H}_{\text{ax}}$  Proton mit erwarteter 1:1 (**1**) und 4:2:1 (**2**) Intensität beobachtet. Während **3** nur durch ein  $\text{C1H}_{\text{ax}}$  Signal beschrieben wird, charakterisieren vier  $\text{C1H}_{\text{ax}}$  Signale mit gleicher Intensität und einem breiten Signal, aufgrund der Überlappung von vier Signalen, mit vierfacher Intensität Verbindung **4**. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** - **4** führt bei 300 MHz zu breiten Signalen, was schon beim Monoamidinat-zinkhalogenkomplex  $[\text{tBuC}(\text{NCy})_2]\text{ZnX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[103]</sup> beobachtet werden konnte. Mit einem 500 MHz Spektrum hingegen konnten gut aufgelöste Signale für die axialen H-Atome mit großer Kopplungskonstante für axiale angrenzenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen (Diederwinkel  $\sim 180^\circ$ ) und kleinen Kopplungskonstanten für die äquatorialen H-Atomen (Diederwinkel  $\sim 60^\circ$ ) der angrenzenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen erzielt werden. So sind die  $\text{H1}_{\text{ax}}$  Protonen (Triplett von Triplett) und die  $\text{H4}_{\text{ax}}$  Protonen (Triplett von Quartett) von **1** - **4** entschieden größere Kopplungskonstanten zu den axialen H Atomen ( $^3J_{\text{HaxHax}} = 10 - 13$  Hz) als zu den äquatorialen H Atomen ( $^3J_{\text{HaxHeq}} = 3 - 4$  Hz). Demgegenüber werden die äquatorialen H-Atome nur durch verbreitete Dubletts, wegen der großen geminalen  $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung resultierend aus kleinen Kopplungen zum magnetisch nicht äquivalenten axialen und äquatoriale H-Atome der angrenzenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen (Spektrum höherer Ordnung), beschrieben. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für den Bisamidinat-zinkkomplex  $[\text{tBuC}(\text{NCy})_2]_2\text{Zn}$  erzielt, wo die  $^1\text{H}$ -Signale durch spektroskopische Studien mittels HH-COSY und DPGFSE-NOE zugeordnet wurden.<sup>[103]</sup> Verbindung **5** wurde in geringen Ausbeuten als Nebenprodukt isoliert, wenn unentgastes ( $\text{O}_2$ -haltiges) Carbodiimid eingesetzt wurde. Dagegen wurde in Reaktionen mit getrocknetem Carbodiimid keinerlei Spuren der partiell-oxidierten Spezies **5** detektiert. Die Verbindung **5** zeigt charakteristische Singuletts bei 3.58 ppm und -0.37 ppm für die  $\text{MeZnOMe}$ -Einheit. Im Folgenden sollen die Kristallstrukturen des symmetrisch aufgebauten Cy-substituierten (**1**), des Et-substituierten (**6**) und die Kristallstruktur des Ph-substituierten Komplex (**8**)



diskutiert und untereinander verglichen werden. Im Anschluss daran werden die Cy-substituierten Komplexe **3** und **5** diskutiert.

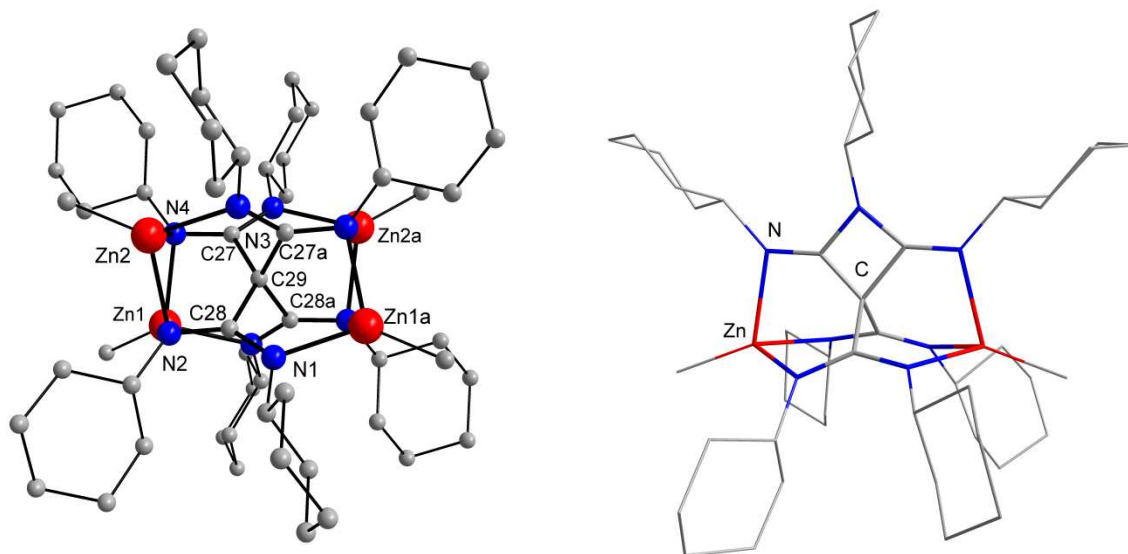


Abb. 3.9 Festkörperstruktur von **1** und Konnektivität von **2**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Einkristalle der Verbindungen konnten aus Cyclohexan (**1**) bei +4 °C und einem Gemisch aus Pentan und Toluol (**2**) bei -30 °C isoliert werden. Die Kristallqualität von **2** reichte nicht aus, um eine angemessene Verfeinerung der Strukturdaten durchführen zu können. Lediglich die Konnektivität konnte in der Verbindung **2** nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte durch den Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit dem des korrespondierten  $^i\text{Pr}$ -substituierten Komplexes<sup>[84]</sup> die Signale eindeutig zugeordnet werden und damit auf die Struktur geschlossen werden.

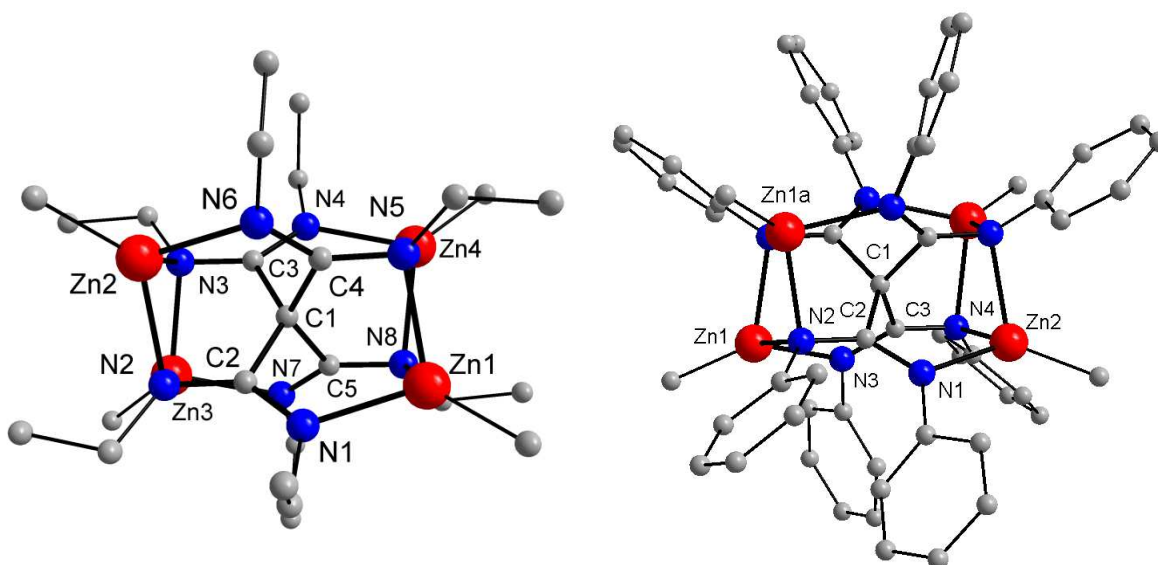


Abb. 3.10 Festkörperstruktur von **6** und **8**. H-Atome sind nicht dargestellt.

### 3 THEORETISCHER TEIL

Während für den Et-substituierten Komplex **6** Einkristalle bei -30 °C aus Pentan isoliert wurden, konnten für den analogen Ph-substituierten Komplex **8** geeignete Kristalle aus Toluol bei -30 °C erhalten werden.

**1** und **8** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2_1/c$  mit vier voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wohingegen **6** im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Die Strukturen sind vergleichbar mit dem <sup>i</sup>Pr-substituierten Komplex,<sup>[84]</sup> was auf einen generellen Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von ZnMe<sub>2</sub> mit Carbodiimiden schließen lässt. In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **1**, **6** und **8** zusammengefasst.

Tab. 3.1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **1**, **6** und **8**.

<b>1</b>			
Zn1-N1	2.151(3)	N1-Zn1-N2	93.73(12)
Zn1-N2	2.145(3)	N2-Zn1-N4	83.27(12)
Zn1-N4	2.172(3)	N1-N1-N4	97.24(12)
N1-C28	1.311(5)	N3a-C27-N4	137.30(3)
N2-C28a	1.350(5)	N1-C28-N2a	137.40(4)
N3-C27a	1.318(5)	C27-C29-C28	101.06(18)
N4-C27	1.346(5)	C27a-C29-C28	130.78(19)
C27-C29	1.564(5)	C28a-C29-C28	98.70(4)
C28-C29	1.564(5)		
<b>6</b>			
Zn1-N1	2.124(1)	C1-C2	1.550(2)
Zn1-N8	2.128(1)	C1-C3	1.549(2)
Zn1-N5	2.178(1)	C1-C4	1.547(2)
Zn2-N2	2.154(1)	C1-C5	1.550(2)
Zn2-N3	2.174(1)	N1-Zn1-N8	95.84(4)
Zn2-N6	2.119(1)	N1-Zn1-N5	97.22(4)
Zn3-N2	2.159(1)	N5-Zn1-N8	82.31(4)
Zn3-N3	2.145(1)	N2-Zn2-N6	96.98(4)
Zn3-N7	2.124(1)	N3-Zn2-N6	96.47(4)
Zn4-N4	2.122(1)	N2-Zn2-N3	81.96(4)
Zn4-N5	2.138(1)	N1-C2-N2	137.02(12)
Zn4-N8	2.166(1)	N3-C3-N4	136.32(12)
Zn1-C22	1.965(1)	C2-C1-C3	129.46(10)
N1-C2	1.308(2)	C2-C1-C4	101.16(9)
N2-C2	1.355(2)	C3-C1-C4	100.60(9)
N3-C3	1.352(2)	C2-C1-C5	99.95(9)
N4-C3	1.305(2)	C3-C1-C5	100.30(9)

8			
Zn1-N2	2.173(2)	N2-Zn1-N3	95.76(6)
Zn1-N3	2.143(2)	N2a-Zn1-N3	94.36(6)
Zn1-N2a	2.188(2)	N2-Zn1-N2a	80.59(7)
Zn2-N1	2.150(2)	N1-Zn2-N4	95.02(6)
Zn2-N4	2.133(2)	N1-Zn2-N4a	95.08(6)
Zn2-N4a	2.238(2)	N4-Zn2-N4a	81.67(7)
N1-C2	1.314(3)	N1-C2-N2	136.07(18)
N2-C2	1.340(3)	N3-C3-N4	135.32(18)
N3-C3	1.312(2)	C2-C1-C3	100.22(9)
N4-C3	1.341(3)	C2-C1-C3a	100.93(9)
C1-C2	1.544(2)	C3-C1-C3a	129.4(2)
C1-C3	1.544(2)	C2-C1-C2a	129.1(2)

In den symmetrisch aufgebauten Verbindungen **1**, **6** und **8** bildet das  $sp^3$ -hybridisierte C-Atom (C1) das Zentralatom, welches in tetraedrischer Koordination von vier C-Atomen aus vier Amidinatliganden umgeben ist. Jede Amidinateinheit koordiniert dabei  $\mu$ - $\eta^1$ - $\eta$ -verbrückend zu den Zinkatomen und bildet dadurch zwei  $Zn_2(NCN)_2$  achtegliedrige Ringe, die mit dem zentralen C-Atom koordinieren. Jedes Zink-Atom bindet an einer Methylgruppe und koordiniert intermolekular zusätzlich noch an ein weiteres N-Atom vom zweiten achtegliedrigen Ring, wodurch die tetraedrische Geometrie resultiert. Die nahezu gleichen C-C-Bindungslängen der zentralen  $CC_4$ -Einheit (**1**: 1.564(2) Å; **6**: 1.549(2) Å; **8**: 1.544(2) Å) weisen eindeutig auf eine C-C-Einfachbindung hin. Während die Zn-N-Bindungen in **1** (2.141(3) - 2.180(3) Å) und in **6** (2.119(1) - 2.178(1) Å) vergleichbar mit den Bindungen im  $i$ Pr-substituierten Komplex sind (2.108(2) - 2.134(2) Å)<sup>[84]</sup>, werden für **8**, aufgrund der erhöhten abstoßenden Interaktionen der sterisch größeren Ph-Einheiten, längere Bindungen (2.133(2) - 2.233(2) Å), insbesondere für die Zn2a-N4-Bindung (2.233(2) Å), beobachtet. Die Zn-C-Bindungen innerhalb der Verbindungen sind nahezu identisch und liegen im typischen Bereich einer Zn-Me-Bindung. Im Ph-substituierten Komplex **8** sind die Zn-C-Bindungen am kürzesten (**8**: Ø 1.949 Å), gefolgt von dem Et-substituierten Komplex (**6**: Ø 1.966 Å) und dem Cy-substituierten Komplex (**1**: Ø 1.981 Å). Im korrespondierenden  $i$ Pr-Komplex sind die Bindungslängen im Vergleich dazu verlängert (Ø 1.997 Å).<sup>[84]</sup> Die N-C-Bindungslängen innerhalb der Amidinatliganden sprechen für **1**, **6** und **8** wie erwartet für ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, obgleich die N-C-Bindungslängen der dreifach koordinierten N-Atome etwas kürzer sind (**1**: N1-C28 1.311(5), N3-C27a 1.318(5) Å; **6**: N1-C2 1.308(2), N4-C3 1.305(2), N6-C4 1.306(2), N7-

C5 1.304(2) Å; **8**: N1-C2 1.314(3), N3-C3 1.312(2) Å) als die der vierfach koordinierten N-Atome (**1**: N2-C28a 1.350(5), N4-C27 1.346(5) Å; **6**: N2-C2 1.355(2), N3-C3 1.352(2), N5-C4 1.356(2), N8-C5 1.357(2) Å; **8**: N2-C2 1.340(3), N4-C3 1.341(3) Å).

Neben den symmetrischen Vierkernkomplexen konnte durch die Umsetzung von entgastem C(NCy)<sub>2</sub> mit ZnMe<sub>2</sub> auch ein Dreikernkomplex, **3**, und ein unsymmetrisches Produkt, **4**, erhalten werden. Die Kristallqualität **4** reichte leider nicht aus, um eine angemessene Verfeinerung der Strukturdaten durchführen zu können. Durch den Vergleich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums mit dem des korrespondierten <sup>i</sup>Pr-substituierten Komplexes<sup>[84]</sup> konnten die Signale aber eindeutig zugeordnet werden und damit auf die Struktur **4** geschlossen werden. Durch die Reaktion von unbehandeltem C(NCy)<sub>2</sub> wurde gleichzeitig ein partiell-oxidierter Komplex **5** gebildet.

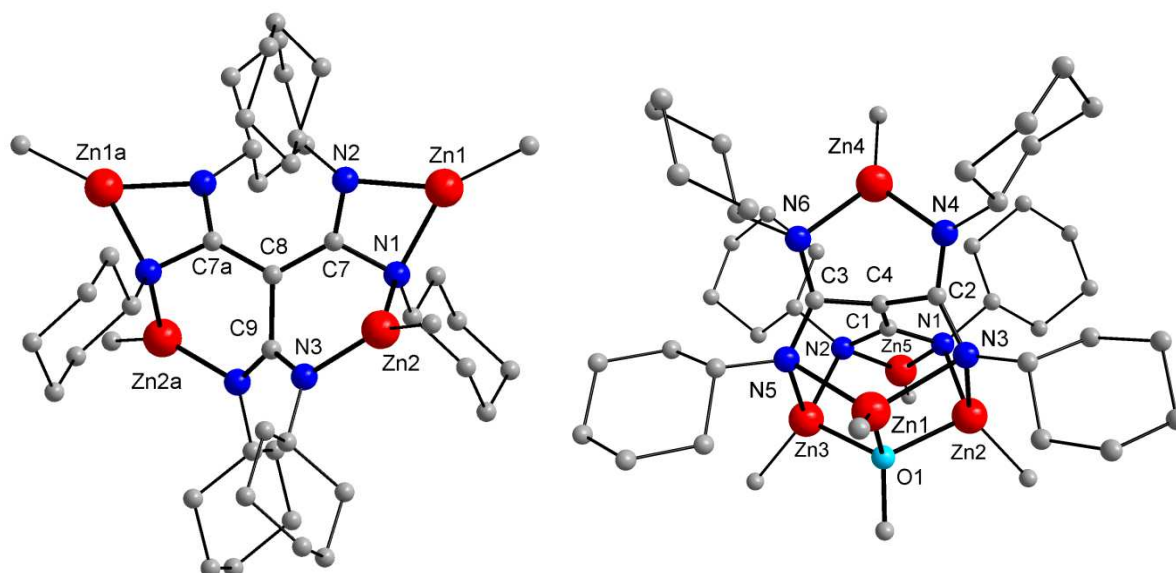


Abb. 3.11 Festkörperstruktur von **3** und **5**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Während **3** im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe *P2/c* mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert, liegt **5** im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit ebenfalls zwei voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle vor. In Tabelle 3.2 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **3** und **5** zusammengefasst.

Tab. 3.2 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **3** und **5**.

<b>3</b>			
Zn1-N1	2.051(3)	C8-C9	1.499(7)
Zn1-N2	1.990(3)	N1-Zn1-N2	66.5(1)
Zn2-N1	2.059(3)	N1-Zn1-N3	92.3(1)
Zn2-N3	1.968(3)	N1-C7-N2	106.9(3)
N1-C7	1.429(5)	N3-C7-C8	122.3(3)
N2-C7	1.331(5)	C7-C8-C7a	123.7(5)
N3-C9	1.342(4)	C7-C8-C9	118.1(2)
C7-C8	1.425(4)	N1-Zn1-N2	66.5(1)
<b>5</b>			
Zn1-N3	2.269(2)	N5-C3	1.366(3)
Zn1-N5	2.249(2)	N6-C3	1.317(3)
Zn2-N1	2.121(2)	C1-C4	1.358(4)
Zn2-N3	2.148(2)	C2-C4	1.507(3)
Zn3-N2	2.098(2)	C3-C4	1.509(3)
Zn3-N5	2.187(2)	N2-Zn3-N5	92.3(1)
Zn4-N4	2.027(2)	N4-Zn4-N6	95.7(1)
Zn4-N6	2.031(2)	N1-Zn5-N2	69.0(1)
Zn5-N1	2.027(2)	N1-C1-N2	108.7(2)
Zn5-N2	2.043(2)	N3-C2-N4	135.4(2)
N1-C1	1.416(3)	N5-C3-N6	135.1(2)
N2-C1	1.422(3)	C1-C4-C2	121.8(2)
N3-C2	1.369(3)	C1-C4-C3	122.0(2)
N4-C2	1.310(3)	C2-C4-C3	113.8(2)

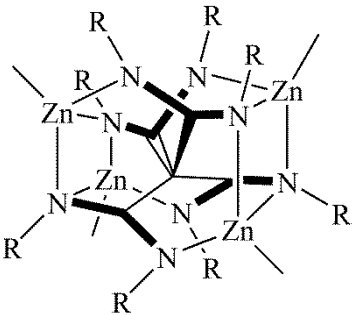
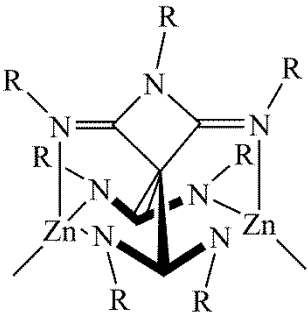
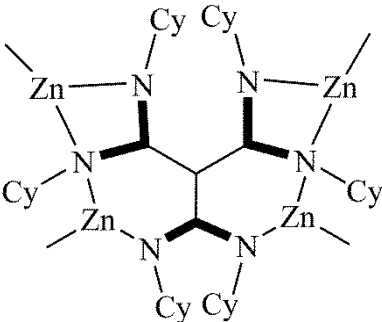
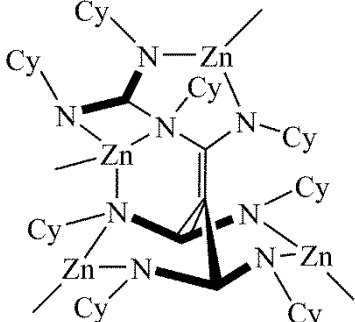
Beide Verbindungen haben ein zentrales C-Atom (C8 **3**; C4 **5**), welches von drei Amidinatliganden und vier Zn-Me-Gruppen umgeben ist. Die C-Atome der Amidinatliganden (**3**: C7, C9, C7a; **5**: C1, C2, C3) binden zum zentralen trigonal-planar koordinierten C-Atom. In ihrem weiteren Koordinationsmodus unterscheiden sich **3** und **5** jedoch. In **3** sind ein verbrückter und zwei chelatisierende Amidinatliganden enthalten, während in **5** die Amidinatliganden als verbrückte bidentate Liganden vorliegen und damit einen zwölfgliedrigen Ring  $\text{Zn}_3(\eta\text{-NCN})_3$  bilden. Zusätzlich bindet einer der drei Amidinatliganden (N1-C1-N2) *N,N'*-chelatisierend zu einem vierten Zn-Atom (Zn5). Interessant ist auch der Vergleich der Bindungslängen in der zentralen  $\text{CC}_3$ -Einheit. **3** zeigt zwei kürzere (C8-C7 1.425(4) Å) und eine längere Bindung (C8-C9 1.499(7) Å), während die  $\text{CC}_3$ -Einheit in **5** aus zwei langen (C2-C4 1.507(3), C3-C4 1.509(3) Å) und einer kurzen C-C-Bindung (C1-C4 1.358(4) Å) besteht und damit zwei Einfachbindungen und eine Doppelbindung beschreibt. Das  $\pi$ -Elektronensystem von zwei Amidinatliganden in **3**

### 3 THEORETISCHER TEIL

(N1-C1-N2) und in **5** (N3-C2-N4, N5-C3-N6) ist nicht vollständig delokalisiert. Die C-N-Bindungslänge des Amidinatrestes variieren deutlich (**3**: 1.331(5), 1.429(5) Å; **5**: 1.310(3) - 1.369(3) Å) was durch die unterschiedliche Koordinationszahl der N-Atome (KZ = 3 und 4) erklärbar ist. Die N-C-Bindungslänge innerhalb des dritten Amidinatliganden in **3** (N3-C9-N3a) spricht jedoch für delokalisierte  $\pi$ -Elektronen (1.342(4) Å), wohingegen in **5** zwei Einfachbindungen durch die Bindungslängen des Amidinatliganden N1-C1-N2 beschrieben werden (1.416(3), 1.422(3) Å).

Anhand der Anzahl und der Verschiebung der Signale für die Zn-Me-Gruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann schnell auf das entstandene Produkt geschlossen werden. In der folgenden Tabelle 3.3 sind die charakteristischen Zn-Me-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR der mehrkernigen Amidinatzinkkomplexe als Übersicht zusammengefasst.

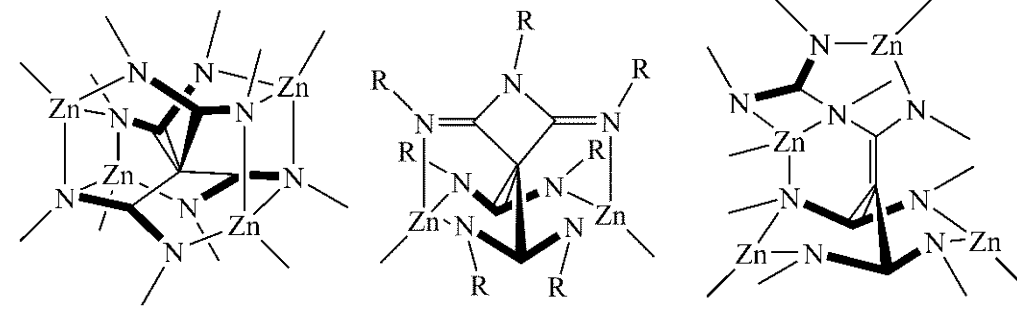
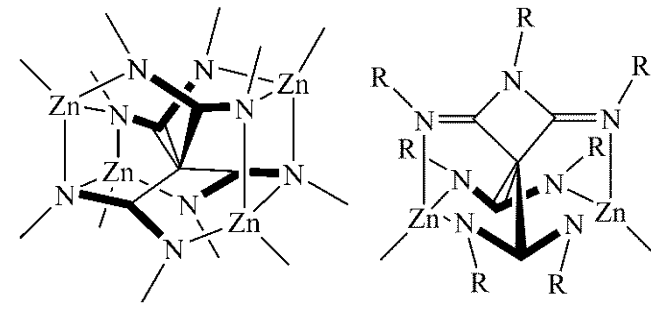
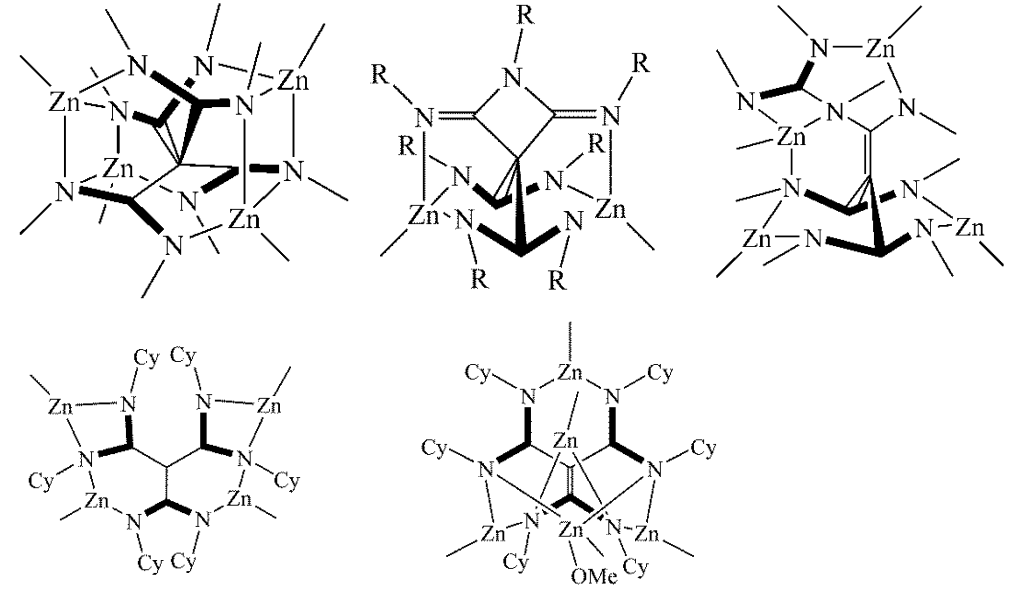
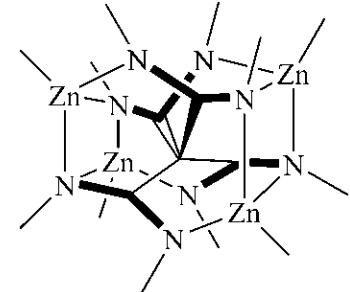
Tab. 3.3 Übersicht der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Zn-Me-Gruppe in den mehrkernigen Amidinatzinkkomplexen.

<p><b>{C[C(NR)<sub>2</sub>ZnMe]<sub>4</sub>}</b>  <b>1</b>: R = Cy; <b>6</b>: R = Et; <b>8</b>: R = Ph</p>  <p><b>1</b>: 0.14 ppm; <b>6</b>: - 0.23 ppm; <b>8</b>: -0.29 ppm</p>	<p><b>{C[C(NR)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>[C<sub>2</sub>(NR)<sub>3</sub>]}</b>  <b>2</b>: R = Cy; <b>7</b>: R = Et</p>  <p><b>2</b>: 0.13 ppm; <b>7</b>: - 0.07 ppm</p>
<p><b>{C[C(NCy)<sub>2</sub>ZnMe]<sub>3</sub>(ZnMe)}</b> <b>3</b></p>  <p>0.03 ppm</p>	<p><b>{C[C(NCy)<sub>2</sub>ZnMe]<sub>3</sub>(NCy<sub>2</sub>ZnMe)}</b> <b>4</b></p>  <p>-0.08, -0.06, 0.02, 0.08 ppm</p>

Die Verbindungen **1** - **8** zeigen einmal mehr, dass bei der Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit Carbodiimiden mehrkernige Amidinatzinkkomplexe entstehen.

Die folgende Tabelle 3.4 zeigt die isolierten Produkte in Abhängigkeit des eingesetzten Carbodiimids.

Tab. 3.4 Isolierte Produkte aus der Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $\text{C}(\text{NR})_2$  ( $\text{R} = ^i\text{Pr}$ , Et, Cy, Ph). Die Substituenten sind zur besseren Übersicht teilweise nicht dargestellt.

$\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$	
$\text{C}(\text{NEt})_2$	
$\text{C}(\text{NCy})_2$	
$\text{C}(\text{NPh})_2$	

#### 3.1.4 Einfluss der Reaktionsparameter

Der Einfluss von den Reaktionsparametern Molverhältnis, Reaktionstemperatur und -zeit wurde anhand der Reaktion von  $\text{C}(\text{NCy})_2$  mit  $\text{ZnMe}_2$  detaillierter untersucht. Dazu wurden die Verhältnisse 1:2, 1:1 und 2:1 von  $\text{ZnMe}_2$  und Carbodiimid gewählt und das Reaktionsgemisch bei 90 °C bzw. 110 °C jeweils drei bis fünf Tage erhitzt. Tabelle 3.5 zeigt das jeweils gebildete Hauptprodukt durch Umsetzung von  $\text{C}(\text{NCy})_2$  mit  $\text{ZnMe}_2$ .

Tab. 3.5 Übersicht über den Einfluss der Reaktionsparameter auf die Umsetzung von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $\text{C}(\text{NCy})_2$ .

Reaktionszeit [Tage]	Molverhältnis ( $\text{ZnMe}_2$ / $\text{C}(\text{NCy})_2$ ); Reaktionstemperatur [°C]					
	1 : 2		1 : 1		2 : 1	
	90 °C	110 °C	90 °C	110 °C	90 °C	110 °C
3						<b>3</b> (63 %)
4	<b>2</b> (73 %)		<b>4</b> (78 %)		<b>3 + 4</b> (42 %, 39 %)	
5		<b>2</b> (78 %)		<b>1</b> (81 %)		

Obwohl die Reaktion ausgehend vom  $\text{C}(\text{N}^\text{Et})_2$  immer ein Produktgemisch aus **6** und **7** ergibt, was durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt wurde, kann der relative Anteil am jeweiligen Produkt ebenfalls durch Änderung des Molverhältnisses und der Reaktionszeit kontrolliert werden. Analog zu **1** wird der korrespondierende Komplex **6** vorzugsweise bei einem Molverhältnis von 1:1 gebildet. Für die quantitative Bildung von **6** reicht jedoch eine Reaktionszeit von zwei Tagen bei 90 °C aus, während für **1** 110 °C und fünf Tage benötigt werden. Analog zum Cy-substituierten Komplex **2** wird **7** bei einem Überschuss an Carbodiimid nach fünf Tagen bei 110 °C quantitativ gebildet. Umsetzungen mit  $\text{C}(\text{NPh})_2$  führt zur keiner Produktvielfalt. Durch die Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $\text{C}(\text{NPh})_2$  konnte **8** in quantitativer Ausbeute (98 %) ohne Bildung jeglicher Nebenprodukte, wie es ansonsten bei der Reaktion mit den Carbodiimiden beobachtet wurde, isoliert werden. Es scheint so, als wenn elektronenschiebende Gruppen am Stickstoff selektiv zur Bildung des symmetrischen Vierkernkomplexes  $\{\text{C}[\text{C}(\text{NR})_2\text{ZnMe}]_4\}$  beitragen.



### 3.1.5 Postulierung eines möglichen Reaktionsmechanismus

Anhand der Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $\text{C}(\text{NCy})_2$  sollte der Reaktionsmechanismus aufgeklärt werden. Die Bildung der Verbindungen **1** - **5** kann schrittweise ausgehend vom Amidinat-zinkkomplex  $[\text{MeC}(\text{NCy})_2]\text{ZnMe}$ , **A**, welcher in einer ersten Insertionsreaktion gebildet wird, anschließende Metallierung der Amidinat- $\text{CH}_3$ -Gruppe mit  $\text{ZnMe}_2$  und nachfolgender Insertion eines weiteren Carbodiimids in die neugebildete  $\text{Zn-C}$ -Bindung und Bildung der Komplexe **B** und **C**, beschrieben werden. Die Verbindungen **A**, **B** und **C** könnten dabei auch heterozyklische Strukturen mit verbrückenden Amidinatliganden statt  $N,N'$ -chelatisierende Gruppen annehmen, wie es bereits für  $\{[{}^t\text{BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnMe}\}_2$  beobachtet wurde. Ein möglicher Mechanismus der Carbodiimidinsertion ist in Abb. 3.12 schematisch aufgezeigt.

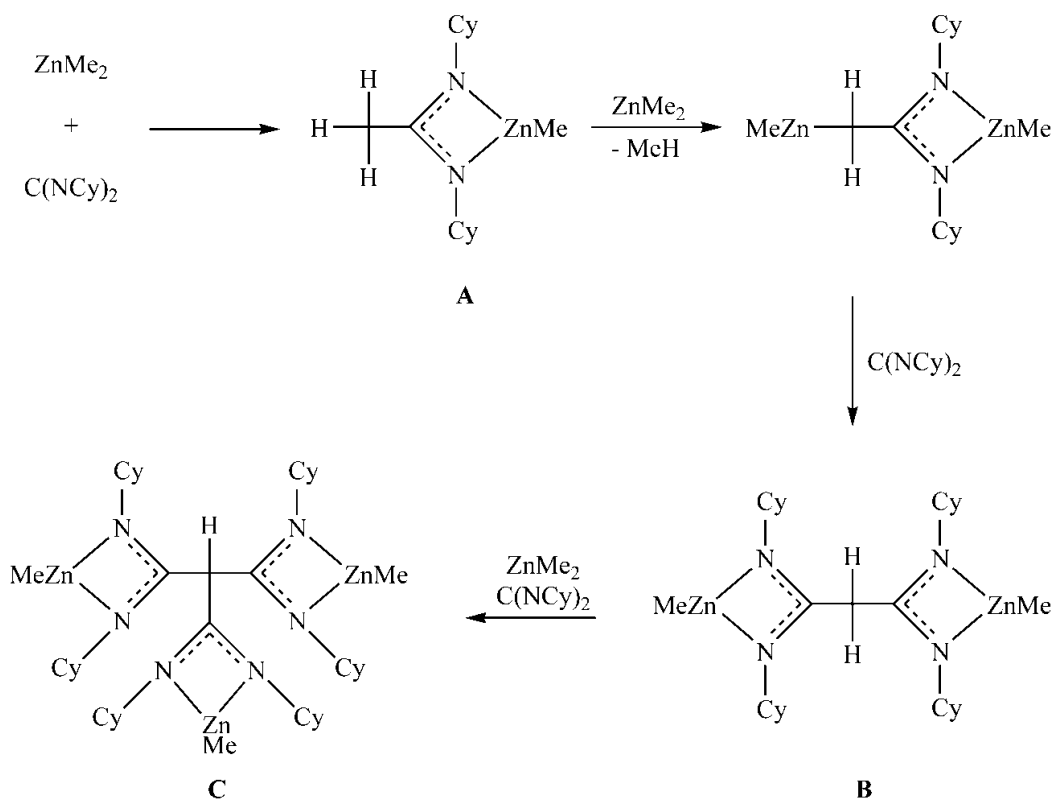


Abb. 3.12 Möglicher Mechanismus der Carbodiimidinsertionsreaktion.

**C** kann unter H-Wanderung (Keto-Enol-Tautomerie) zu **C'** umlagern. Als Folge daraus, kann eine Deprotonierungsreaktion mit  $\text{ZnMe}_2$  sowohl am C-Atom als auch am N-Atom ablaufen, was zu den möglichen Reaktionsprodukten **D** bzw. **D'** führt. **D** reagiert mit  $\text{C}(\text{NCy})_2$  unter Insertion in die  $\text{Zn-C}$ -Bindung und anschließender Bildung von **E**, welches nach Umlagerung des Amidinatliganden vom chelatisierenden zum verbrückenden Koordinationsmodus Verbindung **1** darstellt.

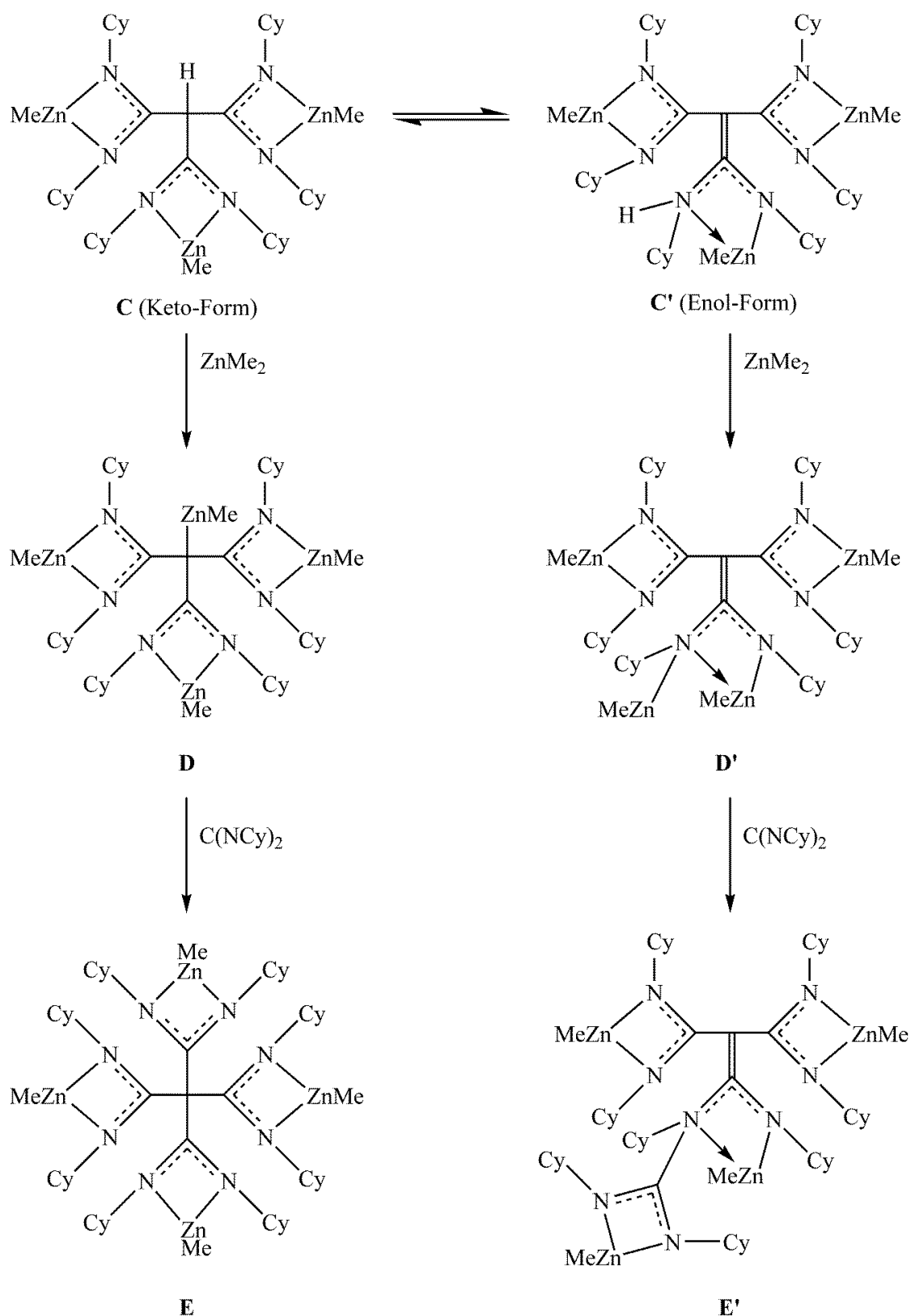


Abb. 3.13 Keto-Enol Tautomerie und Folgeprodukte.

Abgesehen von der fehlenden MeZnOMe-Einheit, liegt in **D'** der Kern von **5** vor. Die Umsetzung von **D'** mit  $\text{C}(\text{NCy})_2$  unter Insertion in die Zn-N-Bindung (Zn5-N1) ergibt **E'**,

in dem eine Guanidinat-Gruppe auftaucht, wie es auch in  $\{(\text{MeZn})_4\text{C}[(^i\text{PrNCN}^i\text{Pr})_4]\}$  gefunden wurde. Hier findet eine Carbodiimidinsertion in die  $\text{Zn4-N8}$ -Bindung statt was zu der Guanidinat-Einheit  $\text{N6-C26(N7)-N8}$  führt. *Chang et al.*<sup>[104]</sup> und *Barry et al.*<sup>[18]</sup> zeigten bereits an  $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$ , dass sterisch weniger anspruchsvolle Carbodiimide in die  $\text{Al-N}$ -Bindung insertieren, während sterisch anspruchsvolle Carbodiimide die Insertion in die Metall-C-Bindung bevorzugen. Als Folge der Insertionsreaktion entsteht eine  $\text{NCNCN}$ -Einheit, die sich sowohl in **2** als auch in dem analogen  $^i\text{Pr}$ -substituierten Komplex  $\{\text{C}[\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}_2\text{Me}_2[\text{C}_2(\text{N}^i\text{Pr})]_3\}$ <sup>[84]</sup> wiederfindet. Formal werden beide Komplexe durch Eliminierung von einem Molekül  $\text{RN}(\text{ZnMe})_2$  gebildet.

Die Bildung der Komplexe **3** und **5** kann ausgehend von **D'** erklärt werden. Für **3** findet in zwei Amidinatliganden die Umlagerung von einem chelatisierenden zum verbrückenden Koordinationsmodus statt, währenddessen resultiert durch die Umordnung von drei Amidinatliganden zum verbrückenden Koordinationsmodus Komplex **5**.

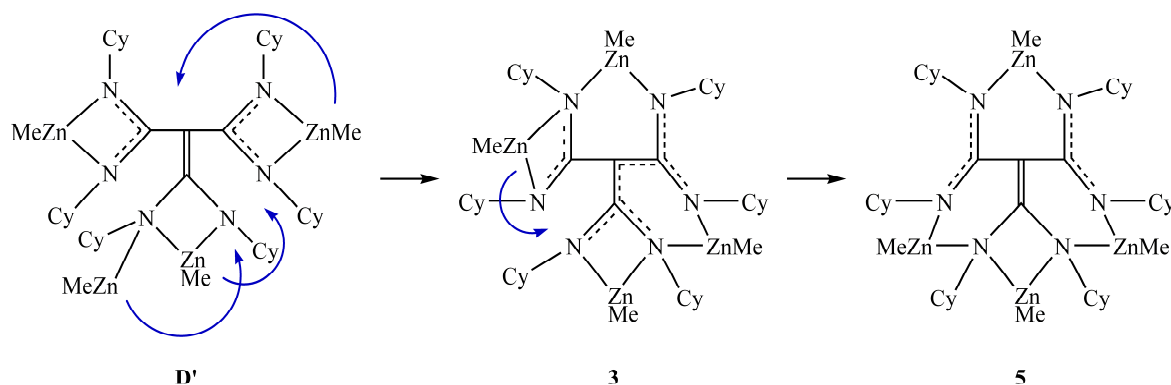


Abb. 3.14 Möglicher Reaktionsmechanismus zur Darstellung von **3** und **5**.

**3** könnte zudem ein Zwischenprodukt aus der Bildung von **4** sein. Bruch und Neuknüpfungen einiger Bindungen mit zusätzlicher Insertion eines weiteren Carbodiimids führen zu **4**.

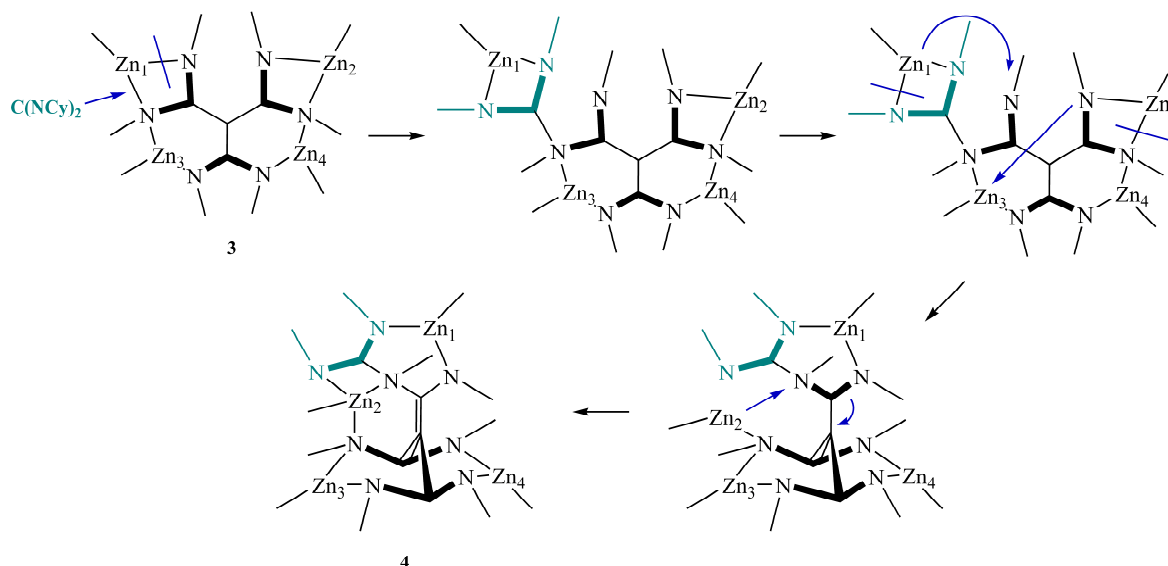


Abb. 3.15 Möglicher Reaktionsmechanismus ausgehend von **3** zur Darstellung von **4**.

Experimentell belegt werden konnte dieser Reaktionsverlauf anhand der Reaktion von **3** mit  $\text{C}(\text{NCy})_2$  bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , bei der **4** in hohen Ausbeuten gezielt erhalten werden konnte (s. Abb. 3.15).

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollte nun untersucht werden, ob die Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit anderen Heterokumulenen ebenfalls unter Bildung derartiger Mehrkernkomplexe verläuft. Hierbei waren Reaktionen von Isocyanaten,  $\text{CS}_2$  und  $\text{CO}_2$  von Interesse. Des Weiteren sollten andere Metallalkyle mit Carbodiimiden zur Reaktion gebracht werden, um die Rolle des Zinks zu untersuchen.

## 3.2 Darstellung von mehrkernigen Amidatzinkkomplexen

### 3.2.1 Isocyanate

Isocyanate sind mögliche Ausgangsstoffe für die Synthese von Amidatkomplexen. Es handelt sich dabei um hoch reaktive Verbindungen mit dem Strukturmuster RNCO (R = Aryl, Alkyl).<sup>[105]</sup>

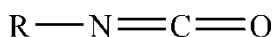


Abb. 3.16 Grundstruktur von Isocyanaten.<sup>[105]</sup>

Die ersten Verbindungen wurden von *Wurtz* 1848 durch Alkylierung von Kaliumcyanat mit organischen Schwefelsäureestern synthetisiert.<sup>[106]</sup> Später wurde entdeckt, dass sie unter Polyaddition zu Makromolekülen reagieren. 1937 wurden die ersten Polyurethane aus Isocyanaten von der Firma Bayer synthetisiert.<sup>[107]</sup>

Die Reaktivität der Isocyanate basiert auf ihrer elektronischen Struktur und kann durch den Substituenten beeinflusst werden. Die Ladungsdichte ist am Sauerstoff am höchsten und am Kohlenstoff am niedrigsten. Es existieren folgende Resonanzstrukturen:

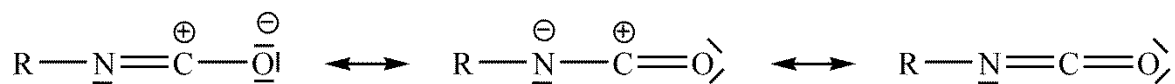


Abb. 3.17 Resonanzstrukturen des Isocyanats.<sup>[105]</sup>

Die Reaktion von Isocyanaten mit einem Nukleophil führt zum Angriff am elektropositiven C-Atom. Durch elektronenziehende Substituenten, welche die positive Ladung am C-Atom noch erhöhen, wird die Reaktivität gegenüber einem nukleophilen Angriff erhöht. Hingegen vermindern Elektronendonorguppen die Reaktivität. Aliphatische Isocyanate sind weniger reaktiv als aromatische Isocyanate. Neben dem elektronischen Effekt beeinflusst auch die räumliche Anordnung des Substituenten die Reaktivität der Isocyanate. So sind primäre Isocyanatgruppen reaktiver als sekundäre und tertiäre Isocyanatgruppen in aliphatischen Isocyanaten. In aromatischen Isocyanaten setzen *o*-Substituenten die Reaktivität herab.<sup>[105]</sup>

Zur Synthese von Isocyanaten wurden zahlreiche Verfahren etabliert. Die Umsetzung von Aminen mit Phosgen wurde erstmals 1884 von *Hentschel* publiziert.<sup>[108]</sup> Die Synthese erfolgt dabei in zwei Schritten: durch Umsetzung des Amins mit Phosgen erhält man im

### 3 THEORETISCHER TEIL

ersten Schritt unter Bildung von HCl das Carbonylchlorid. Im nächsten Schritt wird erneut HCl abgespalten und das gewünschte Isocyanat entsteht.<sup>[105]</sup>

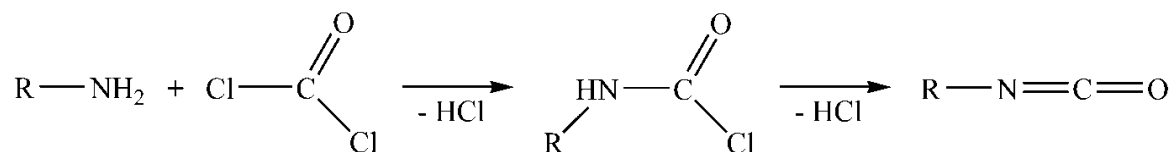


Abb. 3.18 Synthese eines Isocyanats.<sup>[105]</sup>

Anwendung finden Isocyanate vor allem in der Polymerchemie. Durch Polyadditionsreaktion von Diisocyanaten mit Dialkoholen entstehen Polyurethane. Das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs innerhalb der Hydroxygruppe vom Alkohol bindet zum C-Atom und bildet dadurch eine neue Bindung aus. Ein Bindungselektronenpaar der N-C-Doppelbindung wandert zum Stickstoff wodurch dieser eine negative Ladung und der Sauerstoff eine positive Ladung besitzt. Zum Ladungsausgleich wird das Proton der Hydroxygruppe auf den Stickstoff übertragen wodurch die Urethangruppe -NH-CO-O entsteht.<sup>[105]</sup> Aber auch als Synthesebaustein zur Darstellung von Amidatmetallkomplexen werden sie immer häufiger verwendet.

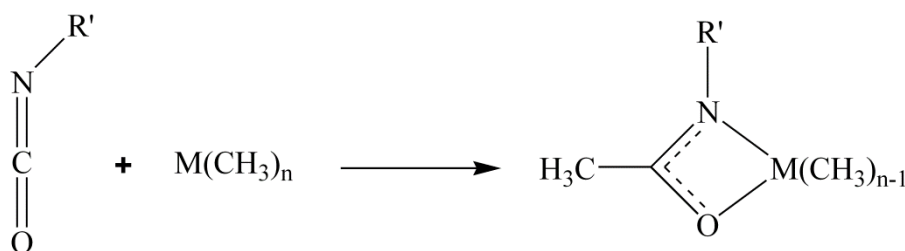


Abb. 3.19 Isocyanatinserptionsreaktion zum Amidatmetallkomplex.

#### 3.2.2 Synthese und Reaktivität von Amidatzinkkomplexen

Um die Frage zu klären, ob die unerwartete CH-Aktivierungsreaktion nur auf Reaktionen von  $\text{ZnMe}_2$  mit Carbodiimiden beschränkt ist, wurden zuerst Reaktionen von Carbodiimiden  $\text{C}(\text{NR})_2$  ( $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$ ) mit verschiedenen Hauptgruppenmetallalkylen wie  $\text{AlMe}_3$  und  $\text{GaMe}_3$  bei Temperaturen bis zu 120 °C und Reaktionszeiten von bis zu zehn Tagen durchgeführt. In keiner dieser Reaktionen wurden Anzeichen für eine C-H-Aktivierungsreaktion beobachtet. Letztendlich ist bis heute nicht geklärt, warum  $\text{ZnMe}_2$  als einziges Metallorganyl unter Bildung der Mehrkernamidinatkomplexe reagiert. Im

weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die Untersuchungen auf die Reaktionen von  $\text{ZnMe}_2$  mit isoelektronischen Heterokumulenen des Typs  $\text{RNCO}$  ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}, \text{F}_5\text{C}_6$ ) ausgeweitet.

Insertionsreaktionen von Isocyanaten  $\text{RNCO}$  in die M-C, M-H, M-N und M-O Bindungen für Hauptgruppenmetalle<sup>[32,33]</sup>, Übergangsmetalle<sup>[34,35]</sup> und auch den Lanthanoiden<sup>[36,37]</sup> wurden bereits in der Vergangenheit untersucht und die resultierenden Komplexe strukturell charakterisiert.<sup>[109]</sup> Insertionsreaktionen von Isocyanaten in eine Zn-C Bindung wurden hingegen erst in einem geringen Umfang untersucht,<sup>[110]</sup> wobei die Insertion in Zn-H, Zn-N und Zn-OR häufiger beschrieben wurde.<sup>[82,111]</sup> Bis heute wurden erst wenige Amidatzinkkomplexe, die zu meist durch Alkaneliminierungsreaktion von  $\text{ZnR}_2$  mit Carboxylaminen synthetisiert wurden, isoliert und strukturell charakterisiert.<sup>[112]</sup> *Coates* und *Ridler* isolierten Tetramere, in denen die Amide in einem *N,O*-verbrückten Koordinationsmodus vorliegen und das O-Atom zusätzlich an einem weiteren Zn-Atom koordiniert.<sup>[110]</sup>

Äquimolare Mengen von  $\text{RNCO}$  ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$ ) reagieren bei 80 °C sauber unter Insertion des Isocyanates in die Zn-Me Bindung und Bildung der korrespondieren heteroleptischen Amidatkomplexes  $[\text{MeZnOC}(\text{Me})\text{NR}]_x$  (**9**:  $\text{R} = {}^i\text{Pr}$   $X = 4$ ; **10**:  $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ,  $X = 3$ ) in quantitativer Ausbeute.

In Tabelle 3.6 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **9** und **10** zusammengefasst.

Tab. 3.6 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **9** und **10**.

<b>9</b>			
Zn1-N31	2.019(1)	Zn3-O11	2.054(1)
Zn2-N11	2.022(1)	Zn4-O21	2.065(1)
Zn3-N21	2.030(1)	O21-C21	1.301(2)
Zn4-N1	2.035(1)	O31-C31	1.304(2)
Zn1-O21	2.081(1)	N31-Zn1-O21	100.35(4)
Zn2-O1	2.100(1)	N11-Zn2-O1	98.17(4)
Zn3-O31	2.072(1)	N21-Zn3-O31	97.90(4)
Zn4-O11	2.065(1)	N1-Zn4-O11	98.44(4)
Zn1-O1	2.055(1)	C1-N1-Zn4	119.08(10)
Zn2-O31	2.048(1)	C1-O1-Zn2	127.08(9)
Zn1-C6	1.977(2)	N1-C1-O1	120.35(12)
Zn2-C16	1.970(2)	C11-N11-Zn2	119.60(9)
Zn3-C26	1.968(1)	C11-O11-Zn4	125.42(8)
Zn4-C36	1.977(1)	N11-C11-O11	119.64(12)

### 3 THEORETISCHER TEIL

N1-C1	1.295(2)	C21-N21-Zn3	119.79(9)
N11-C11	1.295(2)	C21-O21-Zn1	124.25(8)
N21-C21	1.295(2)	N21-C21-O21	120.38(12)
N31-C31	1.294(2)	C31-N31-Zn1	119.84(10)
O1-C1	1.298(2)	C31-O31-Zn3	131.14(8)
O11-C11	1.304(2)	N31-C31-O31	119.48(12)
<b>10</b>			
Zn1-N1	2.015(2)	N2-C11	1.290(4)
Zn2-N2	2.031(2)	Zn3-O3	2.000(2)
Zn3-N3	2.048(2)	N3-C21	1.292(3)
Zn1-O1	2.195(2)	N1-Zn1-O1	61.94(8)
Zn2-O2	2.201(2)	N2-Zn2-O2	61.63(8)
Zn3-O3	2.303(2)	N3-Zn3-O3	60.70(7)
Zn1-O2	2.007(2)	O2-Zn1-O1	89.13(7)
Zn2-O3	2.023(2)	O3-Zn2-O2	92.75(7)
Zn1-C7	1.958(3)	O1-Zn3-O3	95.46(7)
Zn2-C17	1.954(3)	Zn3-O1-Zn1	133.87(9)
Zn3-C27	1.959(3)	Zn1-O2-Zn2	134.58(9)
O1-C1	1.315(3)	Zn2-O3-Zn3	119.37(8)
O2-C11	1.309(3)	N1-C1-O1	113.9(2)
O3-C21	1.307(3)	N2-C11-O2	114.1(2)

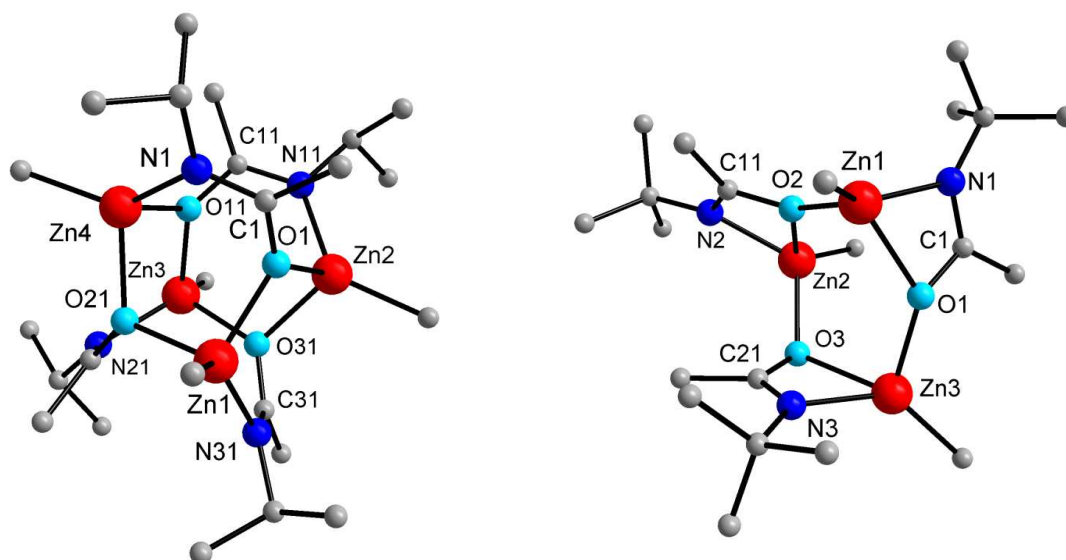


Abb. 3.20 Festkörperstruktur von **9** und **10**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Die Bildung eines homoleptischen Komplexes  $[\text{Zn}\{\text{OC}(\text{Me})\text{NR}\}_2]$  konnte auch bei dreifachem Überschuss an Isocyanat und höherer Reaktionstemperatur (130 °C) nicht beobachtet werden. Eine CH-Aktivierungsreaktion, wie vorher in den Reaktionen von



ZnMe<sub>2</sub> mit Carbodiimiden beobachtet, erfolgte selbst nach langer Reaktionszeit (10 Tage) und höheren Reaktionstemperaturen (130 °C) nicht.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **9** und **10** zeigten die erwarteten Signale der Amidateinheiten, sowie der Zn-Me-Gruppe im Verhältnis 1:2. Im IR-Spektrum sind die charakteristischen N=C=O-Absorptionsbanden für die eingesetzten Isocyanate bei 2245 cm<sup>-1</sup> (<sup>t</sup>BuNCO) und 2252 cm<sup>-1</sup> (<sup>i</sup>PrNCO) erwartungsgemäß nach 1552 cm<sup>-1</sup> (**9**) und 1577 cm<sup>-1</sup> (**10**) verschoben.

Geeignete Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten für die Verbindungen **9** und **10** bei -30 °C aus Toluol isoliert werden. **9** und **10** kristallisieren im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Der Oligomerisierungsgrad und der spezifische Koordinationsmodus des Amidatligandes innerhalb der resultierenden Verbindung **9** und **10** wird stark von dem sterischen Anspruch des Substituenten am Isocyanat beeinflusst. Die sterisch größere <sup>t</sup>Bu-Gruppe führt zur Bildung eines trimeren Komplexes, während die <sup>i</sup>Pr-Gruppe zur Bildung eines Tetramers führt. Außerdem unterscheiden sich die Koordinationsmodi der Amidat-Reste in den Verbindungen **9** und **10** voneinander. **9** besteht aus zwei achtgliedrigen Ringen (s. Abb. 3.20) in denen die Amidateinheiten als *N,O*-verbrückter monodentater ( $\mu$ - $\eta^1$ - $\eta^1$ ) Donor dient. Die Zn-N-Bindungslängen (Zn-N 2.027 Å) innerhalb dieser Ringe sind kürzer als die Zn-O-Bindungslängen (Zn-O 2.080 Å), wie für vergleichbare Amidatzinkkomplexe beobachtet wurde. Die zwei achtgliedrigen Ringe, die eine verzerrte Bootkonformation einnehmen, sind durch vier zusätzliche Zn-O-Bindungen miteinander verknüpft. Die Zn-O-Bindungslängen zwischen den beiden Ringen sind kürzer als die Zn-O-Bindungslängen innerhalb der achtgliedrigen Ringe, wie bereits für Tetramere berichtet wurde. Demgegenüber liegt in **10** ein *N,O*-chelatisierender und *N,O*-verbrückend monodentater ( $\mu$ - $\eta^1$ - $\eta^1$ ) Koordinationsmodus der Amidatliganden vor. Die Zn-N-Bindungslängen (2.031(7) Å) und Zn-O-Bindungslängen (2.011(6) Å) innerhalb des verzerrten zwölfgliedrigen Ringes sind fast identisch. Wie für **9** beobachtet wurde, nimmt jedes O-Atom einen trigonal-planaren Koordinationsbereich wegen der Koordination zu einem angrenzenden Zn-Atom an. Obwohl diese Zn-O-Bindungslängen (2.233(3) Å) verglichen mit denen innerhalb des zwölfgliedrigen Ringes erheblich länger sind, zeigen sie offenbar eine attraktive Zn-O-Wechselwirkung. Folglich stellt **10** den ersten strukturell gekennzeichneten Zinkkomplex dar, der einen *N,O*-chelatisierenden Amidatliganden

aufweist. Ein vergleichbares strukturelles Motiv wurde vorher in einem Zinkpyridonat- und einem *i*Bu-Guanidinatkomplex beobachtet.<sup>[113]</sup> Die Zn-Atome in **9** und in **10** nehmen eine tetraedrische Koordinationssphäre an. Die Zn-Me-Bindungslängen beider Komplexe sind vergleichbar und liegen im typischen Bereich für eine Zn-Me-Gruppe. Die O-, C- und N-Atome der Amidatliganden in **9** und in **10** nehmen fast ideale trigonalplanare Koordination an und die C-O- und C-N-Bindungslängen innerhalb der Amidatliganden weisen auf ein nahezu vollständig delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem hin.

Wird  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NCO}$  bei 80 °C mit  $\text{ZnMe}_2$  zur Reaktion gebracht, so wird unter Insertion des Isocyanats ein neuartiger Komplex mit einer unerwarteten Struktur gebildet. Nur wenige Kristalle von **11** konnten aus Dichlormethan bei -30 °C isoliert werden.

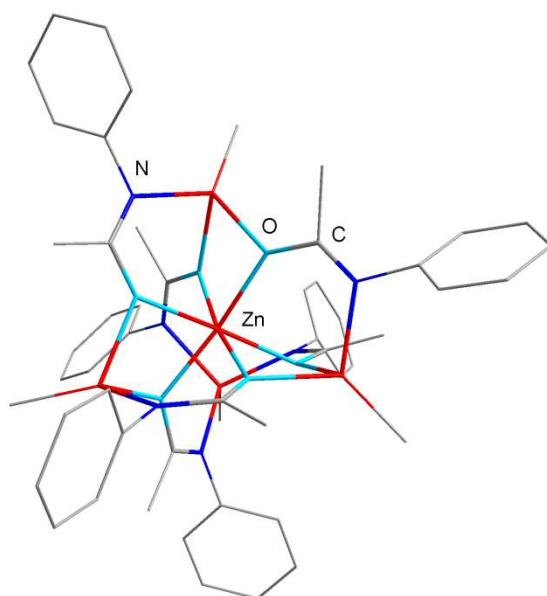


Abb. 3.21 Konnektivität in der Verbindung **11**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Verschiebung der Zn-Me und für die Methylgruppe am Amidatliganden zwei Singulets im Verhältnis 2:1. Das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum zeigt anstelle eines Signals für das Edukt insgesamt fünf verschobene Signale. Die charakteristische  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Absorptionsbande im IR-Spektrum für das eingesetzte Isocyanat bei  $2255\text{ cm}^{-1}$  ist im Reaktionsprodukt **11** nach  $1504\text{ cm}^{-1}$  verschoben, so wie es bereits für **9** und **10** beobachtet wurde.

Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte lediglich die Konnektivität bestimmt werden, sie erlaubt jedoch keine ausführliche Diskussion der strukturellen Parameter. Auch führte die Kristallisation aus anderen Lösungsmitteln zu keinem besseren Strukturmodell.

**11** ist aus fünf Zn-Atomen und sechs Amidatliganden aufgebaut. Die Struktur kann als zwölfgliedriger Ring mit drei *N,O*-chelatisierenden Amideinheiten gut beschrieben werden, in denen die drei O-Atome an ein zusätzliches Zn-Atom binden. Dieses zentrale Zn-Atom koordiniert zu drei zusätzlichen O-Atomen und nimmt dadurch eine verzerrt-oktaedrische Koordination an. Die Bildung von **11** kann durch drei Insertionsreaktionen von vier Isocyanaten in vier  $\text{ZnMe}_2$  und eine zweifachen Insertion von zwei Isocyanaten in ein fünftes  $\text{ZnMe}_2$  erklärt werden.

## 3.3 Darstellung von Mono- und Bisamidinatzinkkomplexen

Amidinatmetallkomplexe sind im Allgemeinen durch Alkanabspaltungs-, Carbodiimidinsertions- und Salzeliminierungsreaktionen leicht zugänglich. Wie bereits in Kapitel 3.1. gezeigt wurde, führt die Carbodiimidinsertion jedoch bei Reaktionen mit  $\text{ZnMe}_2$  zu mehrkernigen Amidinatzinkkomplexen und nicht zum Mono- oder Bisamidinatzinkkomplex. Im Verlauf dieser Arbeit wurden die Salzeliminierungsreaktion und die Alkanabspaltungsreaktion zur Synthese derartiger Komplexe etabliert. Im Folgenden soll dennoch auf alle drei Syntheserouten kurz eingegangen werden.

### 3.3.1 Generelle Methoden zur Synthese von Amidinatmetallkomplexen

#### 3.3.1.1 Alkanabspaltungsreaktion

N-H-saure Amidine reagieren mit Organometallverbindungen  $\text{MR}_x$  (z. B.:  $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ) unter Abspaltung von Alkanen quantitativ zum gewünschten Produkt.<sup>[11,12,16,114]</sup> Die allgemeine Reaktionsgleichung zeigt Abb. 3.22.

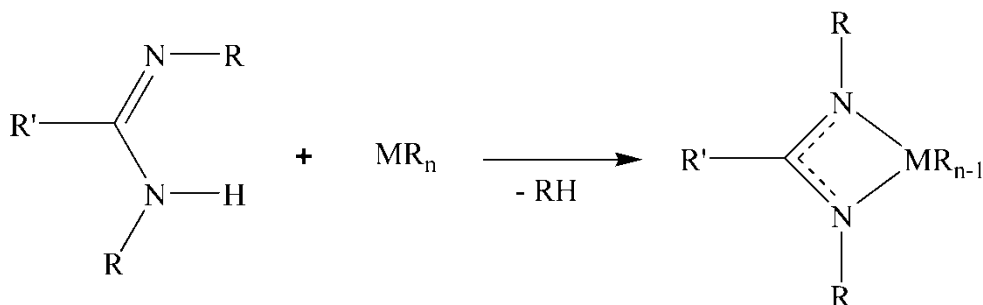
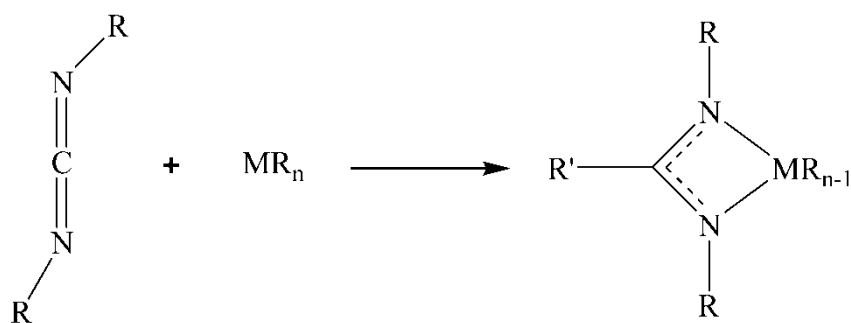


Abb. 3.22 Darstellung eines Amidinatmetallkomplexes.<sup>[11,16]</sup>

Auf diesem Weg können in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Liganden R sowohl chelatisierende als auch verbrückende Zweikernkomplexe synthetisiert werden.<sup>[11,16,36,115]</sup>

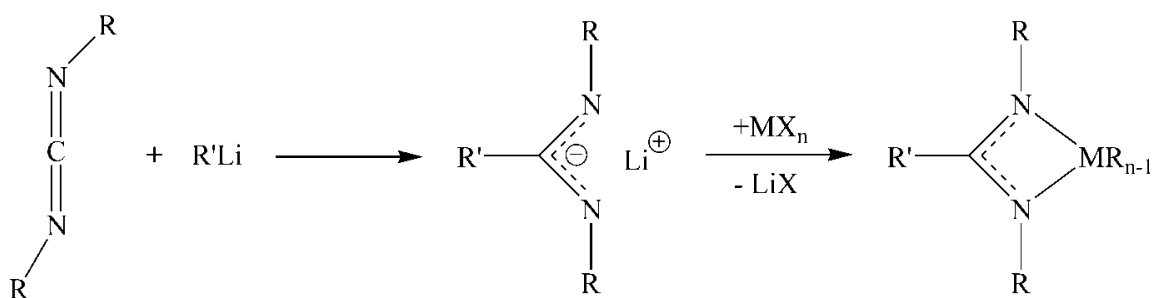
#### 3.3.1.2 Carbodiimidinsertion

Die Insertion eines Carbodiimids in eine Metallalkylbindung (z. B.  $\text{MR}_n = \text{AlMe}_3, \text{GaMe}_3, \text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ ) führt unter Umlagerung einer Alkylgruppe am Metall an das zentrale C-Atom des Carbodiimids zum Amidinatmetallkomplex. Der zuvor  $sp$ -hybridisierte Kohlenstoff ist nun  $sp^2$ -hybridisiert und die Stickstoffatome des Carbodiimids koordinieren an das Metallatom (Abb. 3.23).<sup>[11,12,16,18,114]</sup>

Abb. 3.23 Darstellung eines Amidinatmetallkomplexes.<sup>[11,16]</sup>

### 3.3.1.3 Salzeliminierungsreaktion

Durch Reaktion von Lithiumalkylen (z. B. MeLi, <sup>t</sup>BuLi) mit Carbodiimiden können Li-Amidinate hergestellt werden, die mit Metallhalogeniden, wie AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> oder ZnCl<sub>2</sub>, unter Eliminierung des entsprechenden Lithiumhalogenids zu den gewünschten chelatisierenden oder verbrückenden Amidinatkomplexen reagieren (Abb. 3.24).<sup>[16,116]</sup>

Abb. 3.24 Darstellung von Amidinatmetallkomplexen.<sup>[16,103]</sup>

### 3.3.2 Synthese der Amidinatzinkkomplexe

In der Vergangenheit wurden bereits einige wenige Amidinatzinkkomplexe synthetisiert, strukturell charakterisiert und ihre Reaktivität untersucht. Neben den oben beschriebenen mehrkernigen Amidinatzinkkomplexen<sup>[84]</sup> wurden homoleptische und heteroleptische Verbindungen des Typs  $[\text{'BuC}(\text{NR})_2]_2\text{Zn}$  und  $[\text{'BuC}(\text{NR})_2]\text{ZnX}$  ( $\text{R} = \text{'Pr}, \text{Cy}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mittels der anfänglich vielversprechenden Salzeliminierungsreaktion hergestellt. Bei der Synthese des halogenierten heteroleptische Komplexes  $\text{LZnX}$  entsteht allerdings auch gleichzeitig der korrespondierende homoleptische Komplex  $\text{L}_2\text{Zn}$ .<sup>[84]</sup> Aus diesem Grund musste ein Syntheseweg gewählt werden, bei dem das Produkt ebenfalls leicht zugänglich ist, aber gleichzeitig die Entstehung eines schwer abtrennbaren Nebenproduktes verhindert wird. Als geeignet erwies sich zum einen der 2008 von Schulz *et al.* publizierte Syntheseweg, bei dem zuerst der homoleptische Komplex mittels Salzeliminierungs-

reaktion aus dem entsprechenden Lithium-Salz synthetisiert wird und dieser dann mit  $\text{ZnMe}_2$  unter einer Ligandenaustauschreaktion zum korrespondierenden  $\text{LZnMe}$  umgesetzt wird. Damit wurde erstmals ein methylierter heteroleptischer Amidinat-zinkkomplex hergestellt, der durch die direkte Reaktion vom Carbodiimid unter Insertion mit  $\text{ZnMe}_2$  nicht zugänglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber vor allem die Alkaneliminierungsreaktion etabliert, um heteroleptische Amidinatkomplexe des Typs  $[\text{RC}(\text{NR}')_2]\text{ZnX}$  ( $\text{R} = \text{'Bu}, \text{Me}, \text{R}' = \text{'Pr}, \text{Dipp}, \text{X} = \text{I}, \text{Me}$ ) in guten Ausbeuten darzustellen. Die Synthese des Amidins erfolgte durch Hydrolyse des entsprechenden Li-Amidinats, welches einfach durch die Reaktion des Carbodiimids mit Organolithiumverbindungen zugänglich ist. Die Isolierung des Li-Amidinats ist hierbei nicht nötig. Die anschließende Reaktion mit  $\text{ZnMe}_2$  liefert den heteroleptischen Komplex in nahezu quantitativer Ausbeute. Abbildung 3.25 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Synthesewege zur Darstellung der heteroleptischen Komplexe  $\text{LZnMe}$ .

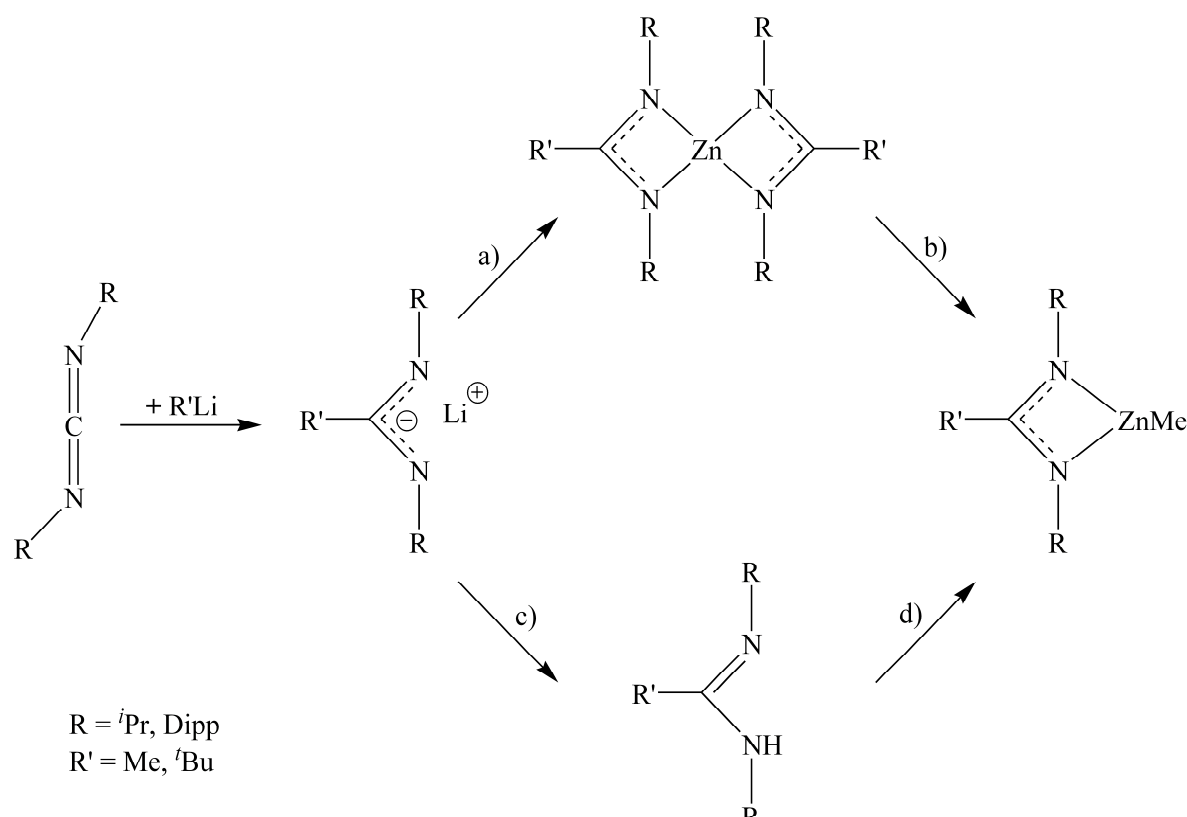


Abb. 3.25 Darstellung von  $\text{LZnMe}$  durch Zugabe von a)  $\text{ZnCl}_2$  und b)  $\text{ZnMe}_2$  oder durch c)  $\text{H}_2\text{O}$  und d)  $\text{ZnMe}_2$ .

Die NCN-Bindungsverhältnisse innerhalb der Amidinatliganden lassen sich durch zwei Resonanzstrukturen verdeutlichen. Liegen die Bindungslängen zwischen dem zentralen Kohlenstoff des Amidinatliganden und den gebundenen Stickstoffen zwischen den Werten einer typischen CN-Einfachbindung ( $1.47 \text{ \AA}$ )<sup>[68]</sup> und einer typischen CN-Doppelbindung

(1.27 Å),<sup>[68]</sup> so liegt ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem vor (**A**). Anderenfalls wird das System besser durch eine Einfach- und eine Doppelbindung (**B**) beschrieben.<sup>[84]</sup>

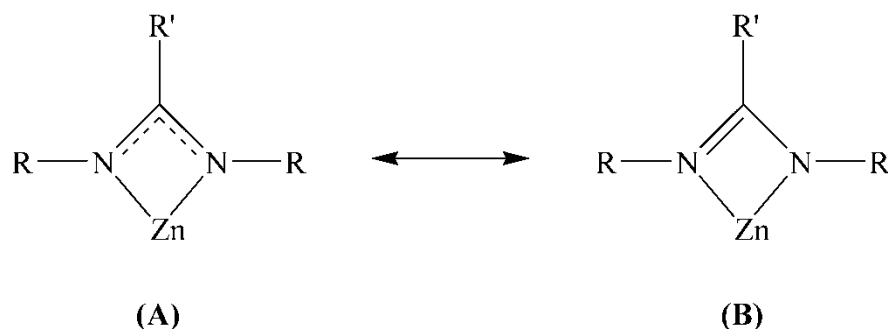


Abb. 3.26 Mögliche Resonanzstrukturen der Amidinatliganden.<sup>[84]</sup>

Neben der Synthese und strukturellen Charakterisierung von Amidinatzinkkomplexen sollten auch Untersuchungen bzgl. der Reaktivität dieser Komplexe stattfinden. Dazu wurden neben Substitutions- und Additionsreaktionen, auch Reduktionsreaktionen und Insertionsreaktionen durchgeführt.

### 3.3.3 Substitutions- und Additionsreaktionen

Äquimolare Mengen an  $[\text{RC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}$  ( $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Bu}$ ) und  $\text{ZnMe}_2$  reagieren bei RT unter Ligandenaustausch quantitativ zu den heteroleptischen Komplexen  $[\{\text{RC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}]_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$  **12**;  $^i\text{Bu}$  **13**), die mit Iod anschließend zu  $[\{\text{RC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnI}]_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$  **14**;  $^i\text{Bu}$  **15**) umgesetzt werden können.  $[\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnI}]_2\text{LiI}(\text{OEt}_2)_2$ , **16**, wurde dabei als Nebenprodukt in geringen Mengen isoliert.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **12** und **13** zeigen die erwarteten Signale für den Amidinatliganden und die Methylgruppe im Verhältnis 1:1, wohingegen bei entsprechenden halogenierten Verbindungen **14** und **15** nur die Signale für den Amidinatliganden auftauchen.

Einkristalle von **12** wurden aus Toluol, von **15** aus n-Hexan und von **16** aus einem Toluol/Ether-Gemisch bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  isoliert.

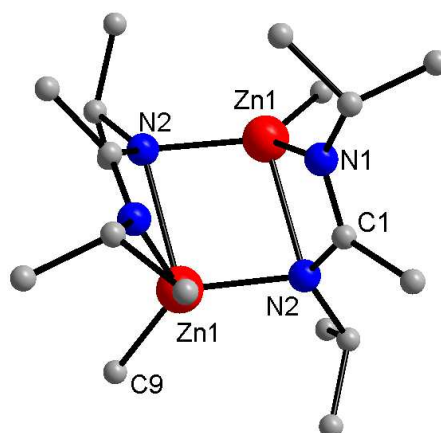


Abb. 3.27 Festkörperstruktur von **12**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Die Verbindung **12** kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P4_32_12$  mit vier voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. **12** ist mit verbrückenden Stickstoffatomen und einem Symmetriezentrum im  $\text{Zn}_2\text{N}_2$ -Ring aufgebaut. Die Amidinatliganden koordinieren sowohl chelatisierend ( $\eta^2$ ) als auch verbrückend ( $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ ) zum Zink und so ist jeweils ein Stickstoffatom des Amidinatliganden dreifach koordiniert und das jeweils andere Stickstoffatom desselben Liganden vierfach koordiniert. Erwartungsgemäß sind die Bindungslängen des vierfach koordinierten Stickstoffatoms in **12** länger als die entsprechenden Bindungslängen des dreifach koordinierten Stickstoffatoms. Die C-N-Bindungslängen in **12** (C1-N1 1.301(2), C1-N2 1.367(2) Å) unterscheiden sich und belegen, dass keine vollständig delokalisierte  $\pi$ -Elektronendichte vorliegt (s. o. Abb. 3.26, Resonanzstruktur (A)). Das zentrale C-Atom des Amidinatliganden ist mit einer Winkelsumme von  $360^\circ$  planar koordiniert und damit  $sp^2$ -hybridisiert. Die trigonale Symmetrie am C1-Atom ist nicht ideal sondern leicht verzerrt. Während ein Bindungswinkel des Liganden gestaucht ist (N1-C1-N2  $115.04(14)^\circ$ ), sind die beiden anderen gestreckt (N1-C1-C2  $123.58(15)^\circ$ , N2-C1-C2  $121.37(16)^\circ$ ).

Die Umsetzung von **12** bzw. **13** mit Iod führt zu den korrespondierenden heteroleptischen Komplexen **14** bzw. **15**. Von **14** konnten keine Einkristalle erhalten werden, jedoch wurden in einem Falle aus einer Reaktionslösung Einkristalle der Verbindung **16**,  $[\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnI}]_2\text{LiI}(\text{OEt}_2)_2$ , als Nebenprodukt isoliert. Die Bildung von **16** kann auf mit LiI verunreinigten  $[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}$ , welches bei der Reaktion vom  $\text{Li}[\text{MeC}(\text{NDipp})_2]$  mit  $\text{ZnI}_2$  entsteht und nicht vollständig abgetrennt wurde, zurückgeführt werden. **16** kann quantitativ durch Umsetzung von **14** mit äquimolarer Menge an LiI in siedenden  $\text{Et}_2\text{O}$  für 24 h synthetisiert werden. Als Nebenprodukt wurde bei dieser Reaktion im  $^1\text{H}$ -NMR-



Spektrum zusätzlich fast 20 % des homoleptischen Komplexes  $[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{Zn}$  gefunden, welcher nicht vollständig abgetrennt wurde, und daher die abweichende Elementaranalyse erklärt. Die Bildung des homoleptischen Komplexes weist auf eine Ligandenaustauschreaktion in Lösung hin.

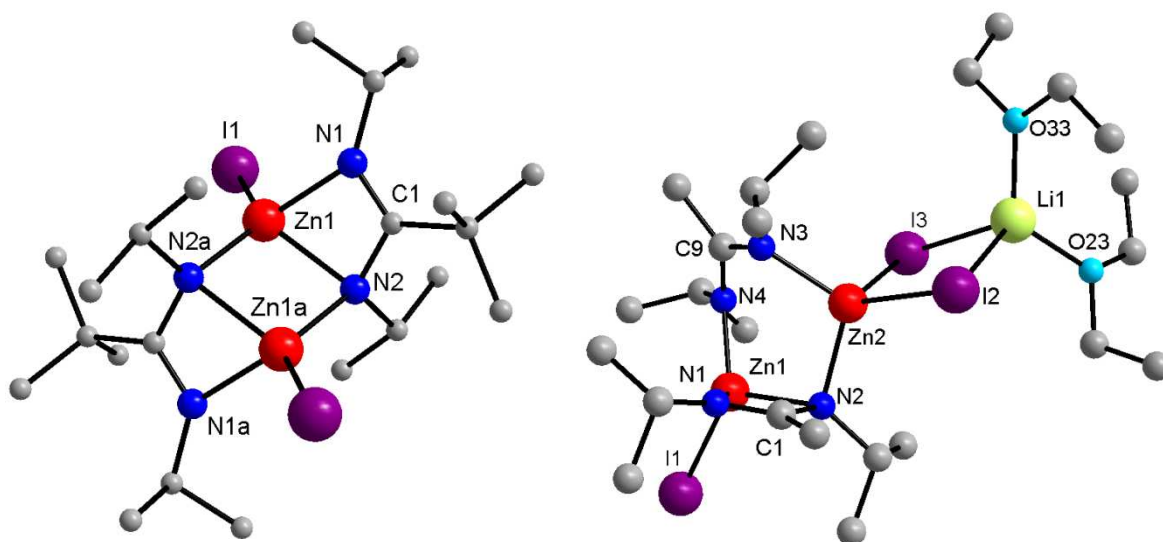


Abb. 3.28 Festkörperstrukturen von **15** und **16**. H-Atome sind dargestellt.

**15** kristallisiert im triklinischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Wie **12** liegt auch **15** als zentrosymmetrisches Dimer mit verbrückenden Stickstoffatomen und einem Symmetriezentrum im  $\text{Zn}_2\text{N}_2$ -Ring vor. Die Amidinatliganden koordinieren sowohl chelatisierend ( $\eta^2$ ) als auch verbrückend ( $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ ) an das Metallzentrum. Die Struktur entspricht den bisher bekannten Monoamidinat-zinkhalogeniden  $\{[\text{tBuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnX}\}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),<sup>[103]</sup> während  $[\text{tBuC}(\text{NDipp})_2\text{Zn}(\mu\text{-I})]_2$  **20** mit den sterisch anspruchsvolleren Dipp-Substituenten nur als Chelatkomplex vorliegt. Dieser Befund unterstreicht die Bedeutung des sterischen Anspruchs der Amidinatliganden auf die Struktur des gebildeten Komplexes. Die Zn-N Bindungslängen in **15** sind innerhalb des Moleküls nahezu identisch (Zn1-N1 2.083(3), Zn1-N2a 2.053(3), Zn1-N2/Zn1a-N2a 2.136(3) Å), was für einen chelatisierenden ( $\eta^2$ ) Amidinatliganden typisch ist, während sich die N-C-Bindungslängen innerhalb des Amidinatliganden abhängig von der Koordinationszahl der N-Atome signifikant (1.298(5), 1.435(4) Å) unterscheiden. Diese Werte belegen, dass die  $\pi$ -Elektronen wie in den analogen Chloro- und Bromokomplexen  $\{[\text{tBuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnX}\}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[103]</sup> lokalisiert sind. Eine N-C-Einfachbindung und eine N-C-Doppelbindung beschreibt die Bindungsverhältnisse am besten (s. o. Abb. 3.26, (B)).

**16** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. **16** liegt dimer vor, wobei an einem Zink ein weiteres I-Atom und eine  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]^+$ -Einheit als Gegenion koordinieren, wie es schon für  $[\text{tBuC}(\text{NCy})_2\text{ZnBrLiBr}(\text{OEt}_2)_2]^{[84]}$  und auch für die von *Prust et al.* publizierte Verbindung  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Zn}\{\text{N}(\text{Dipp})\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}\}]^{[117]}$  beobachtet wurde. Aufgrund der Dimerisierung ist auch hier wiederum ein N-Atom des Amidinatliganden dreifach koordiniert und ein Stickstoffatom desselben Liganden vierfach koordiniert. Während das dreifach koordinierte N-Atom in **16** trigonal-planar umgeben ist (N1 359.0°), ergibt sich für das vierfach koordinierte N-Atom eine entschieden kleinere Summe der Bindungswinkel (N2 334.5°). Das dreifach koordinierte C-Atom ist mit einer Winkelsumme von 359.9° planar und damit  $sp^2$ -hybridisiert. In Tabelle 3.7 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **12**, **15** und **16** zusammengefasst.

Tab. 3.7 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **12**, **15** und **16**.

<b>12</b>			
C1-N1	1.301(2)	N1-C1-N2	115.04(14)
C1-N2	1.367(2)	N1-C1-C2	123.58(15)
Zn1-N1	2.035(14)	N2-C1-C2	121.37(16)
Zn1-N2	2.043(14)	N1-Zn1-N2	60.22(5)
<b>15</b>			
Zn1-N1	2.083(3)	C1-N2	1.435(4)
Zn1-N2a	2.053(3)	N1-C1-N2	110.70(3)
Zn1-N2	2.136(3)	N1-Zn1-N2	64.52(11)
Zn1a-N2a	2.136(3)	N1-Zn1-N1a	117.11(10)
C1-N1	1.298(5)	N2-Zn1-N2a	91.32(10)
<b>16</b>			
C1-N1	1.283(4)	Zn2-I2	2.671(4)
C1-N2	1.406(4)	Zn2-I3	2.709(4)
C9-N3	1.323(4)	N1-C1-N2	112.40(3)
Zn1-N1	2.073(3)	N3-C9-N4	119.40(3)
Zn1-N2	2.125(7)	N1-Zn1-N2	64.34(11)
Zn1-I1	2.545(5)	I2-Zn2-I3	99.53(14)

Während die heteroleptischen Amidinat-zinkkomplexe **12** - **16** über die Ligandenaustauschreaktion synthetisiert wurden, wurden für die Komplexe mit der sterisch anspruchsvolleren Dipp-Gruppe am N-Atom des Amidinatliganden die Alkaneliminierungsreaktion gewählt. Hydrolyse von  $\text{Li}[\text{tBuC}(\text{NDipp})_2]$  führt zum freien Amidin **17**, welches durch Reaktion mit

ZnMe<sub>2</sub> unter Eliminierung von Methan quantitativ zu [<sup>t</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]ZnMe, **18**, reagiert. Die Reaktion von **18** mit äquimolaren Mengen an Iod führt zum Iod-verbrückten dimeren heteroleptischen Komplex [{<sup>t</sup>BuC(NDipp)}<sub>2</sub>Zn(μ-I)]<sub>2</sub> **20**, während die Reaktion mit der Lewis-Base <sup>t</sup>BuPy zum erwarteten basenstabilisierten, monomeren Komplex [<sup>t</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]ZnMe(<sup>t</sup>BuPy), **19** führt.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vom Amidin **17** zeigen bei RT breite Signale, bei -70 °C sind sie scharf aufgelöst. Auch die N-H-Bande im IR-Spektrum ist nicht eine erwartete scharfe Absorptionsbande, sondern eine breite Bande (3616 bis 3332 cm<sup>-1</sup>). Die analytischen Daten lassen bei RT auf ein Gleichgewicht von verschiedenen Isomeren des Amidins in Lösung schließen.

Amidine können in vier verschiedenen Isomeren vorliegen, wobei das *Z-anti* Isomer das Tautomer des *E-syn* ist. Die Tautomeren der anderen beiden Isomeren sind jeweils entartet.<sup>[118,119]</sup> Abbildung 3.29 zeigt die möglichen Isomere.

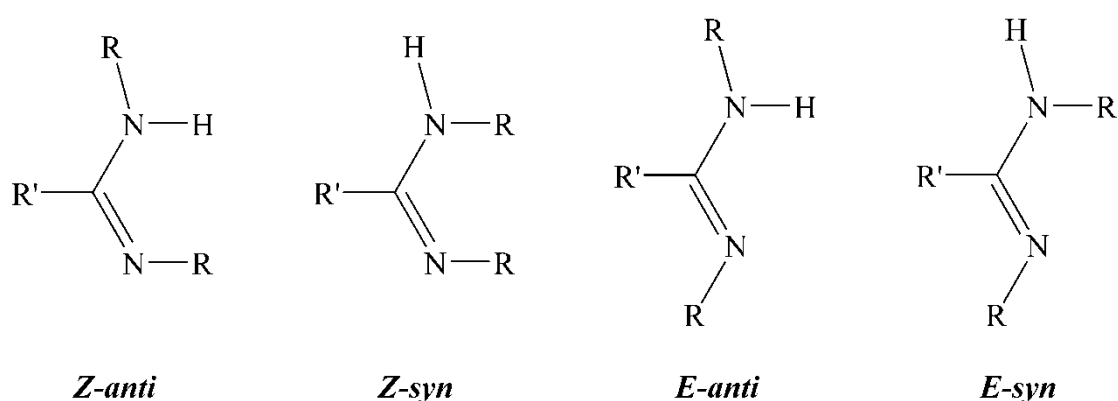


Abb. 3.29 Isomere des Amidins.<sup>[118]</sup>

Welches Isomer bevorzugt gebildet wird, hängt von dem sterischen Anspruch der Substituenten R und R' und den damit verbundenen Wechselwirkungen untereinander ab. Erwartungsgemäß sollte **17** als *Z-anti* oder *E-syn* Isomer vorliegen, da sich bei dieser Konformation die beiden Dipp-Gruppen und die <sup>t</sup>Bu-Gruppe am wenigsten beeinflussen. Xia *et al.* publizierten 2003, dass **17** im Festkörper als Gemisch der Tautomeren *Z-anti* und *E-syn* vorliegt, wobei das *Z-anti* Isomer wahrscheinlich dominiert. Die Kristalldaten hatten jedoch keine ausreichende Qualität, um eine eindeutige quantitative Schätzung der tautomeren Verteilung zu zulassen.<sup>[11]</sup>

Die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **18** und **19** zeigen neben den Resonanzen für den Liganden die erwarteten Resonanzen für die Methylgruppe in der Intensität 1:1. Für **19**

wird zusätzlich die äquimolare Menge der Base <sup>t</sup>BuPy detektiert. Das Spektrum von **20** zeigt erwartungsgemäß nur die Signale für den Amidinatliganden.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung in Toluol (**18**, **19**) und einem Gemisch aus Toluol und Ether (**20**) bei -30 °C erhalten.

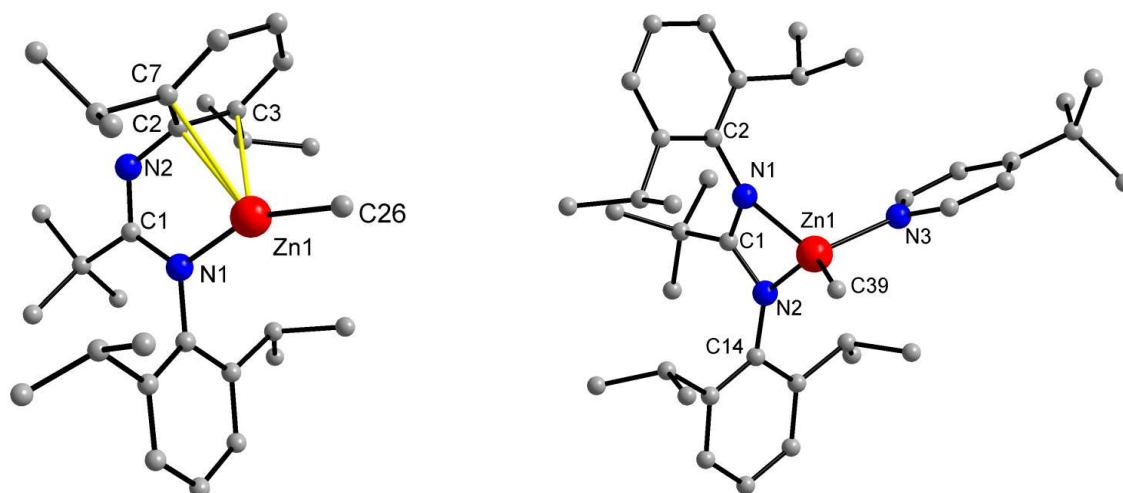


Abb. 3.30 Festkörperstruktur von **18** und **19**. H-Atome sind nicht dargestellt.

**18** und **19** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Im Gegensatz zu den heteroleptischen Amidinatkomplexen **12** und **13** mit sterisch weniger anspruchsvolleren Gruppen,  $\{[RC(N^iPr)_2]ZnMe\}_2$  (R = Me **12**; <sup>t</sup>Bu **13**), nimmt der Amidinatrest keinen typischen  $N,N'$ -chelatisierenden Modus ein. In **18** koordiniert der Ligand ungewöhnlich über ein N-Atom ( $\eta^1$ ) und über das  $\pi$ -System des Arylrestes ( $\eta^3$ ), was einmal mehr die außergewöhnliche Flexibilität des Amidinatgerüsts bezogen auf den Koordinationsmodus unterstreicht. Durch die Bildung des fünfgliedrigen Rings, der eine lokalisierte C-N-Einfachbindung (C1-N1 1.373(2) Å) und eine C-N-Doppelbindung (C1-N2 1.296(2) Å) innerhalb des Liganden aufweist, wird die Ringspannung im Vergleich zu einem viergliedrigen Ring, wie sie in **12** und **13** gegeben ist, erniedrigt. Ein vergleichbares Strukturmotiv wurde zuvor für den Formamidinatkaliumkomplex  $[K\{(\eta^6\text{-Mes})NC(H)N(\text{Mes})\}\{(\eta^6\text{-Mes})NC(H)NH(\text{Mes})\}]$  beschrieben, in dem das Kaliumkation am N-Atom und zusätzlich noch an der Arylgruppe koordiniert.<sup>[120]</sup> Kürzlich wurde dieser Bindungsmodus ebenfalls für Indium- und Thalliumamidinatkomplexe gefunden.<sup>[15]</sup> Während dieser Bindungsmodus für große und weiche Metallzentren wie  $K^+$  und  $Tl^+$  infolge des HSAB-Prinzips plausibel ist, da diese Metallzentren dazu neigen ihre Koordinationszahl zu erhöhen, ist ein derartiger Bindungstyp für das vergleichsweise harte Zink verhältnismäßig ungewöhnlich. Aus dem Grund wurden DFT-Rechnungen (Methode:

b3lyp, Basissatz: svp) für das  $\eta^1$ -N, $\eta^3$ -Aryl- (**18'**) und das N,N'-Isomer (**18''**) von **18** durchgeführt. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass die Bildung von **18''** um 1.5 kcal bevorzugter sein müsste. Hier sind sicherlich noch detaillierte Studien notwendig. Die für **18'** berechneten zentralen strukturellen Parameter stimmen dennoch sehr gut mit den experimentellen Daten überein (Details siehe Anhang, Kapitel 8.2).

Im basen-stabilisierten Komplex **19** ist das Zink durch die Koordination von einem Molekül <sup>t</sup>BuPy elektronisch gesättigt. Als Konsequenz daraus, ändert sich der Koordinationsmodus des Amidinatrestes innerhalb des Moleküls vom außergewöhnlichen  $\eta^1$ -N, $\eta^3$ -Aryl- zum typischen N,N'-chelatisierenden Modus mit einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem innerhalb des Amidinatliganden (C1-N1 1.342(2), C1-N2 1.339(2) Å). Der Abstand vom Zink zum Stickstoff der Base ist mit 2.131(1) Å größer als zu den N-Atomen des Liganden (Zn1-N1 2.092(1), Zn1-N2 2.067(1) Å). Im Vergleich zu anderen Zn-<sup>t</sup>BuPy-Addukten, wie Cp\*<sub>2</sub>Zn<sup>t</sup>BuPy (2.019(3) Å),<sup>[121]</sup> ist die Zn-N3-Bindung in **19** ebenfalls länger, wohingegen sie in Me<sub>2</sub>Zn(<sup>t</sup>BuPy)<sub>2</sub> (2.214(2), 2.214(2) Å)<sup>[121]</sup> entschieden kürzer ist. Dies ist auf den geringeren sterischen Anspruch der Methylgruppen zurückzuführen. Die Zn-N-Bindungslängen liegen alle innerhalb der van-der-Waals Radien.<sup>[122]</sup> In Tabelle 3.8 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **18** und **19** zusammengefasst.

Tab. 3.8 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **18** und **19**.

<b>18</b>			
C1-N1	1.373(2)	Zn1-C3	2.764(1)
C1-N2	1.296(2)	Zn1-C7	2.722(1)
C1-C14	1.438(2)	Zn1-C26	1.932(1)
N2-C2	1.401(2)	N1-C1-N2	121.16(12)
Zn1-N1	1.907(1)	C1-N1-C2	120.31(11)
Zn1-C2	2.431(1)	C1-N1-C14	125.43(11)
<b>19</b>			
C1-N1	1.342(2)	Zn1-C39	1.971(2)
C1-N2	1.339(2)	Zn1-N3	2.131(1)
N1-C2	1.422(2)	N1-C1-N2	110.63(11)
N2-C14	1.419(2)	C1-N1-C2	128.63(11)
Zn1-N1	2.092(1)	C1-N2-C14	130.47(10)
Zn1-N2	2.067(1)	N1-Zn1-N2	64.03(4)

**20** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Der Amidinatligand ändert auch hier den Koordinationsmodus zum typischen  $N,N'$ -chelatisierenden Modus, wie er auch zuvor für die isomorphen Komplexe  $[\{^t\text{BuC}(\text{NDipp})\}_2\text{Zn}(\eta\text{-X})]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^{[123]}$ ,  $\text{Br}^{[124]}$ ) beobachtet wurde.

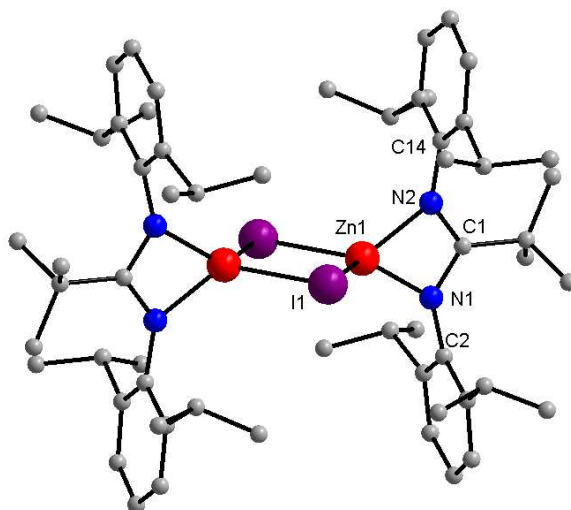


Abb. 3.31 Festkörperstruktur von **20**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Im Festkörper ist **20** ein Iod-verbrücktes Dimer mit einem Inversionszentrum im  $\text{Zn}_2\text{I}_2$ -Ring. Der Vergleich zwischen **20** und **15** zeigt deutlich den Einfluss der Substituenten am N-Atom des Liganden. Sterisch anspruchsvollere Gruppen (Dipp) lassen im Gegensatz zu den kleineren Substituenten ( $^i\text{Pr}$ ) die Bildung des N-verbrückten Dimers nicht zu. Die Zn-I-Bindungslängen von **20** variieren nur gering und die C-N-Bindungslängen innerhalb des Amidinatrestes (C1-N1 1.348(3), C1-N2 1.328(3) Å) liegen zwischen den typischen C-N-Einfach- und C-N-Doppelbindungen und beschreiben damit ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem. Analoge Ergebnisse werden auch für  $[\{^t\text{BuC}(\text{NDipp})\}_2\text{Zn}(\eta\text{-X})]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^{[123]}$ ,  $\text{Br}^{[124]}$ ) angegeben. Tabelle 3.9 zeigt wichtige Bindungslängen und -winkel der Verbindung **20**.

Tab. 3.9 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **20**.

<b>20</b>			
C1-N1	1.358(3)	Zn1-I1	2.615(2)
C1-N2	1.328(3)	N1-C1-N2	109.80(2)
N1-C2	1.424(3)	C1-N1-C14	39.84(4)
N2-C14	1.426(2)	C1-N2-C2	133.00(2)
Zn1-N1	2.003(2)	N1-Zn1-N2	66.27(8)
Zn1-N2	2.002(2)		

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollten Zn-I-Komplexe auf ihrer Reaktivität hin untersucht werden. Dazu wurde  $[\{t\text{BuC}(\text{NDipp})_2\}\text{ZnI}]_2$ , **20**, bei unterschiedlichen Temperaturen (RT, 50 °C, 70 °C) unter 12-stündigen Rühren zunächst mit einem Äquivalent  $\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$  in Toluol umgesetzt.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **21** zeigen für den Amidinatliganden und das Carbodiimid Signale im Verhältnis 1:1, wobei die Signale sowohl für den Liganden als auch für das Carbodiimid bezogen auf die Edukte verschoben sind. Auch das IR-Spektrum zeigt eine verschobene charakteristische Bande für die NCN-Schwingung des Carbodiimids. Bei -30 °C konnten farblose Kristalle von Verbindung **21**, die ein einfaches Lewis-Säure-Base-Addukt darstellt, isoliert werden. **21** ist eines der wenigen Addukte des Typs und für den eingangs postulierten Bildungsmechanismus von Amidinatkomplexen wichtig. Für die Bildung bei den Reaktionen von  $\text{MR}_x$  mit Carbodiimiden wurde als erstes Reaktionsprodukt ein Addukt postuliert, welches dann die Insertion in eine Metall-C-Bindung eingeht (siehe Abb. 1.4).

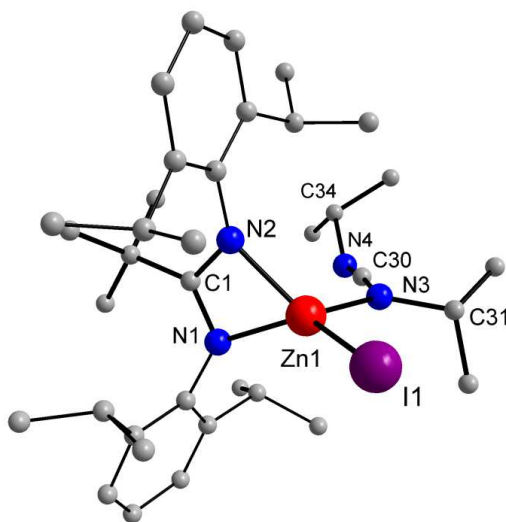


Abb. 3.32 Festkörperstruktur von **21**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Die Verbindung **21** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Während das Edukt, **20**, als Dimer vorliegt, liegt **21** im Festkörper aufgrund des sterischen Anspruchs des gebundenen Carbodiimids als Monomer vor. Die NCN-Bindungen innerhalb des Amidinatliganden bilden weiterhin ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem (N1-C1 1.336(2), N2-C1 1.346(2) Å). Die Bindungen ausgehend vom Zink zu den Stickstoff-Atomen des Amidinatliganden sind im Vergleich zum Edukt gestreckt (**20** Zn1-N1

2.003(2), Zn1-N2 2.002(2) Å; **21** Zn1-N1 2.058(1), Zn1-N2 2.036(1) Å). Die Zink-Iod-Bindungslänge ist, aufgrund des weniger sterischen Anspruchs des Carbodiimids im Gegensatz zu den Dipp-Gruppen im Dimer **20**, kürzer (**20**: Zn1-I1 2.615 Å; **21**: Zn1-I1 2.519 Å). Das Carbodiimid bindet über eines seiner Stickstoffatome zum Zink. Mit einer Zn1-N3-Bindungslänge von 2.085(2) Å ist die Bindung zwar noch länger, aber verglichen mit dem Lewis-Säure-Base-Addukt Me(Cl)ZnN(*t*Bu)CN*t*Bu (Zn1-N1 2.109(2) Å)<sup>[125]</sup>, bei dem ebenfalls ein Carbodiimid am Zink koordiniert, kürzer. Die Addukt-Bildung hat auch einen Einfluss auf die Strukturparameter des Carbodiimids. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungspartner der Stickstoffatome ist der Zn1-N3-C30-Bindungswinkel (121.08(12)°) des koordinierten N-Atoms spitzer als der C30-N4-C34-Bindungswinkel (136.50(17)°) und die C30-N4-Bindungslänge ist mit 1.195(2) Å verglichen mit der C30-N3-Bindungslänge (1.245(2) Å) kürzer. Die NCN-Einheit ist nahezu linear (N4-C30-N3 172.74(19)°). Vergleichbare Ergebnisse zeigt auch das Addukt Me(Cl)Zn-N(*t*Bu)CN*t*Bu und das Bis-Addukt Cl<sub>2</sub>Pd-(N(*t*Bu)CN*t*Bu)<sub>2</sub>.<sup>[126]</sup> Tabelle 3.10 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindung **21** zusammengefasst.

Tab. 3.10 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **21**.

<b>21</b>			
C1-N1	1.336(2)	Zn1-I1	2.519(1)
C1-N2	1.346(2)	Zn1-N3-C30	121.08(12)
Zn1-N1	2.058(1),	C30-N4-C34	136.50(17)
Zn1-N2	2.036(1)	N4-C30-N3	172.74(19)
Zn1-N3	2.085(2)		

#### 3.3.4 Reduktionsreaktionen

Die heteroleptischen halogenierten Amidinat-zinkkomplexe sollten wertvolle Startreagenzien zur Synthese von Verbindungen mit einer zentralen Zn-Zn-Bindung, wie das erstmals von *Carmona et al.* publizierten Dizinkocen [Cp\*<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>], sein.<sup>[127]</sup> Seitdem wurden eine Reihe von Zinkkomplexen, in denen Zink formal die Oxidationsstufe +1 besitzt, durch reduktive (Wurtz-analoge) Kupplungsreaktionen oder Substitutionsreaktionen ausgehend von [Cp\*<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>], dargestellt.<sup>[43,128]</sup> Allerdings blieben die Versuche, **14**, **15** und **20** im Rahmen dieser Arbeit zu reduzieren erfolglos. Obwohl **20** den sterisch anspruchsvollen Dipp-Substituenten enthält, der zur Stabilisierung eines Komplexes besonders geeignet erschien. Umsetzungen mit Na, K, KC<sub>8</sub> und Na-Naphthalin bei



verschiedenen Reaktionstemperaturen (25, 60, 110 °C) und -zeiten (2, 4, 12 h) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Toluol, THF, Hexan) führten ausschließlich zu elementarem Zink und nicht näher charakterisierbaren Produkten. Von vergleichbaren Beobachtungen, bei dem Versuch [ $\text{}^t\text{BuC(NDipp)}\text{}_2\text{Zn}(\eta\text{-Br})\text{}_2$ ] zu reduzieren, berichteten Jones *et al.* erst kürzlich.<sup>[124]</sup>

### 3.3.5 Kationische Amidinatzinkkomplexe

Amidinatmetallkomplexe werden schon seit einiger Zeit erfolgreich als Aktivatoren für katalytische Prozesse eingesetzt. Vor allem kationische Amidinatmetallkomplexe, die durch Methyl- oder Halogenabstraktion zugänglich sind, wurden in der Vergangenheit in die Reaktivitätsstudien mit einbezogen.<sup>[129]</sup> Aus diesem Grund wurde **18** sowohl mit  $\text{HBF}_4$  als auch mit  $[\text{dmapH}][\text{BF}_4]$  umgesetzt. Falls der Ligand mit seinen sterisch anspruchsvollen Dipp-Gruppen zur Stabilisierung nicht ausreicht, soll die Base dmap Abhilfe leisten. Eine Methanentwicklung durch Protonierung der Me-Gruppe blieb jedoch bei beiden Reaktionen aus und es konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Auch bei höheren Temperaturen (70 °C) fand keine Reaktion statt. Schließlich wurde **18** mit einem Äquivalent  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  umgesetzt.

$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  ist eine schwache Brønsted-Säure.<sup>[130]</sup> Sie zählt zur Klasse der schwach koordinierenden Anionen (weakly coordinating anion, WCA) der zweiten Generation. Im Gegensatz zu den WCA's der ersten Generation, wie zum Bsp.  $[\text{BF}_4]^-$ , sind sie sterisch anspruchsvoller aufgebaut, wodurch die negative Ladung über eine größere Oberfläche verteilt und vor elektrophilen Angriffen geschützt ist.<sup>[68]</sup>

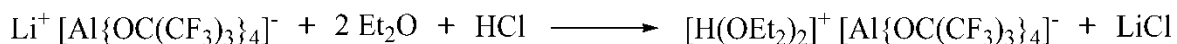


Abb. 3.33 Synthese von  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ .<sup>[130]</sup>

$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  wurde bereits erfolgreich bei der Protonierung von  $\text{Cp}^*\text{}_2\text{Zn}_2\text{dmap}_2$ , bei dem unter Eliminierung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  das basenstabilisierte  $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation gebildet wird, eingesetzt.<sup>[131]</sup> Obwohl die Bildung von Methan beobachtet werden konnte, wurde nicht das gewünschte Produkt,  $[\text{}^t\text{BuC(NDipp)}_2\text{Zn}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ , synthetisiert. Stattdessen wurden zusätzlich zur Methylgruppe auch beide N-Atome des Liganden protoniert, was zum Komplex **22**,  $[\text{}^t\text{BuC}\{\text{N(H)Dipp}\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ , führte. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **22** zeigt zwei neue Signale für die N-H-Gruppen bei 7.72 und

7.37 ppm. Bei der Reaktionstemperatur von  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden neben der Methylgruppe auch die basischen N-Atome des Amidinatligands protoniert. Eine Temperatur-NMR mit einer Starttemperatur von  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte nicht klären wo die Protonierung zuerst stattfindet. Das IR-Spektrum von **22** zeigt die charakteristischen Absorptionsbanden der N-H-Schwingung bei  $3327$  und  $3290\text{ cm}^{-1}$ .

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei der Reaktion von einem Zinkguanidinat mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol (HOR) berichtet. Hierbei wurde die Protonierung eines N-Atoms des Guanidins  $\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})$  gebildet, welches koordinierend am Zinkalkoxid zu  $[\text{MeZn}(\text{OAr})\{\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})\text{NH}^i\text{Pr}\}]$  reagiert.<sup>[132]</sup> Die Darstellung von **22** müsste drei Äquivalente vom Protonierungsreagenz benötigen, was in der Tat die nahezu quantitative Ausbeute an **22** durch Einsetzen der Reaktanten im Verhältnis 1:3 bestätigen konnte. Einkristalle von **22** wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  isoliert.

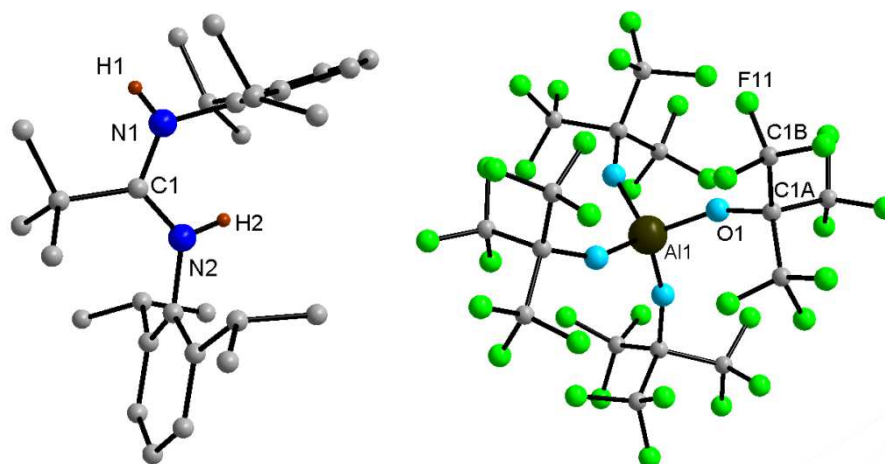


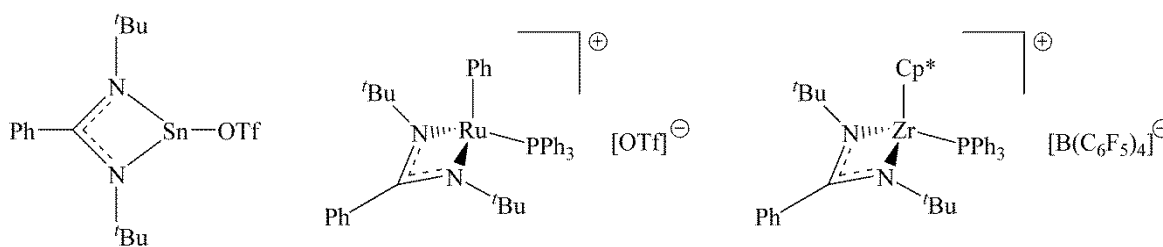
Abb. 3.34 Festkörperstruktur von **22**. H-Atome sind nicht dargestellt.

**22** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1$ . Das  $\pi$ -Elektronensystem der NCN-Einheit im Amidinatliganden ist nahezu perfekt delokalisiert (C1-N1  $1.326(4)$ , C1-N2  $1.331(4)$  Å). Der NCN-Bindungswinkel von  $116.8(3)^{\circ}$  und die N- $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindungslänge von  $1.452(5)$  bzw.  $1.454(4)$  Å sind vergleichbar mit dem neutralen Amidin (NCN  $119.1(29)^{\circ}$ , N- $\text{C}_{\text{ipso}}$   $1.433(3)$  Å). Tabelle 3.11 zeigt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindung **22**.

Tab. 3.11 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **22**.

<b>22</b>			
C1-N1	1.326(4)	C2-C21	1.454(5)
C1-N2	1.331(4)	N1-C1-N2	116.8(3)
N1-H1	0.873(10)	C1-N2-C21	129.2(3)
N2-H2	0.885(10)	C1-N1-C11	125.8(3)
N1-C11	1.452(5)	C1-N2-H2	112.8(3)

Da die Me-Gruppe des Zn-Me-Komplexes eine zu geringe Basizität aufweist, wurden im weiteren Verlauf die Amidinat-zinkiodide verwendet. Hierbei wurde versucht, durch eine Salzmetathesereaktion die gewünschten kationischen Komplexe zu synthetisieren. Aus der Literatur ist bekannt, dass Silbersalze wie  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  ( $\text{AgOTf}$ ) oder  $\text{AgPF}_6$  für derartige Reaktionen geeignet sind. In der Vergangenheit wurden bereits eine Reihe derartiger Komplexe synthetisiert und strukturell charakterisiert.<sup>[133,134]</sup> Hierzu gehören auch Amidinatkomplexe wie der von *Roesky et al.*<sup>[135]</sup> synthetisierten Zinnkomplex  $\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SnOTf}$  sowie Mono- und Dirhutheniumamidinatkomplexe<sup>[133]</sup>. Kürzlich wurden kationische Ruthenium- und Iridiumkomplexe,  $\text{Rh}(\text{PyP})(\text{CO})\text{OTf}$  und  $[\text{Ir}((\text{PyPhP})(\text{COD}))\text{BPh}_4]$ , auf ihre Reaktivität als Katalysatoren zur intramolekularen Hydroaminierung geprüft.<sup>[136]</sup> Kationische Komplexe sind wie neutrale Komplexe im Hinblick auf den Einsatz in der Katalyse von großem Interesse.<sup>[137]</sup>

Abb. 3.35 Neutrale und kationische Amidinat-Komplexe.<sup>[135]</sup>

Bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  wurde **20** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und eine Lösung aus Silbertriflat in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropfenweise dazu gegeben. Eine sofort einsetzende Farbänderung der Lösung von farblos nach rot bei gleichzeitigem Ausfallen eines weißen Feststoffes, was auf  $\text{AgI}$  hindeutet, ließ auf die gewünschte Reaktion schließen.

Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigt die erwarteten Signale für den Liganden. Das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum zeigt Signale, welche die Anwesenheit des Triflats bestätigen. Zur Klärung der Konstitution des Komplexes sollte eine Strukturanalyse beitragen.

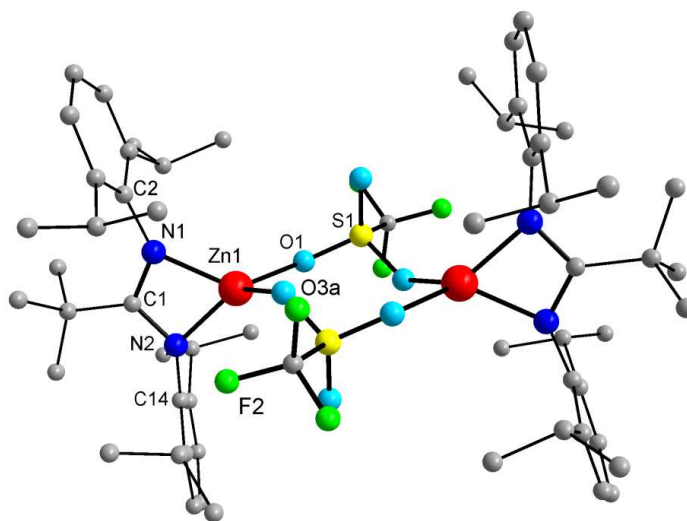


Abb. 3.36 Festkörperstruktur von **23**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Einkristalle von **23** wurden bei -30 °C aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> isoliert.

Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Im Festkörper liegt **23** als Dimer mit einem Inversionszentrum im Zn<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Ring vor. Die C-N-Bindungslängen innerhalb des Amidinatrestes (C1-N1 1.346(2), C1-N2 1.342(2) Å) liegen zwischen den typischen C-N-Einfach- und C-N-Doppelbindungen und beschreiben damit analog zum Edukt **20** ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem. Der Abstand zwischen dem Zink und einem Sauerstoff des Triflats beträgt allerdings nur 1.993(1) bzw. 1.987(1) Å. Dieser Abstand beschreibt eine reguläre Zn-O-Bindung (typischer Abstand ~ 2 Å).<sup>[68]</sup> Bei **23** handelt es sich leider nicht um das gewünschte Kation, sondern um einen neuen Komplex mit einem verbrückenden Triflatliganden. Offenbar ist die Basizität der O-Atome des Triflat-komplexes zu hoch, so dass es zu einer Koordination an die Zn-Atome kommt. In Tabelle 3.12 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindung **23** zusammengefasst.

Tab. 3.12 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **23**.

<b>23</b>			
C1-N1	1.346(2)	N1-C1-N2	109.25(13)
C1-N2	1.342(2)	N1-Zn1-N2	66.80(5)
Zn1-N1	1.989(1)	C1-N1-C2	130.87(12)
Zn1-N2	1.993(1)	C2-N2-C14	132.65(13)
Zn1-O1	1.993(1)	O1-Zn1-O3a	95.76(5)
Zn1-O3a	1.987(1)		

Es konnte zwar der gewünschte kationische Komplex nicht dargestellt werden, dennoch zeigen die Umsetzungen ausgehend von  $\text{LZnMe}$  und  $\text{LZnI}$ , dass diese Komplexe potentielle Ausgangsverbindungen für die Darstellung kationischer Amidinat-zinkkomplexe sein können. In Zukunft müssen Reaktionen mit nicht-koordinierenden schwächer basischen Anionen verstärkt untersucht werden.

### 3.3.6 Insertionsreaktionen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Reaktivität der  $\text{Zn-C}$ -,  $\text{Zn-I}$  und  $\text{Zn-N}$ -Bindung gegenüber Insertionsreaktionen vorgestellt.

#### 3.3.6.1 Insertion in die $\text{Zn-Me}$ -Bindung

Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben reagieren Carbodiimide mit  $\text{ZnMe}_2$  unter Insertion in die  $\text{Zn-Me}$ -Bindung zu mehrkernigen Amidinat-zinkkomplexen. Der Versuch, die Stufen des postulierten Reaktionsmechanismus zu isolieren, gelang bislang nicht.

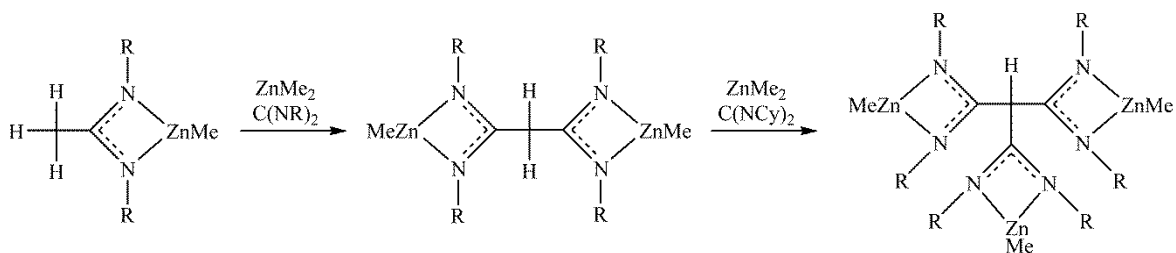


Abb. 3.37 Postulierter Mechanismus zur Synthese von Mehrkernkomplexen.

Innerhalb des postulierten Mechanismus wird zu Beginn der als Dimer vorliegende Komplex **12**  $[\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}]_2$  gebildet, der dann mit einem weiteren Äquivalent  $\text{ZnMe}_2$  an der Me-Gruppe des Amidinatliganden metalliert werden soll. Trotz umfangreicher Versuche in unterschiedlichen Lösungsmitteln, unterschiedlichen Mengen  $\text{ZnMe}_2$  und unterschiedlichen Reaktionszeiten konnte keine Reaktion bei Temperaturen unterhalb von  $50\text{ }^\circ\text{C}$  bestätigt werden. Oberhalb von  $50\text{ }^\circ\text{C}$  reagiert der heteroleptische Komplex **12** dagegen zu dem homoleptischen Komplex  $\text{ZnMe}_2$  und  $\text{ZnL}_2$ , während **12** bei tiefen Temperaturen aus  $\text{ZnMe}_2$  und  $\text{ZnL}_2$  synthetisiert werden kann.

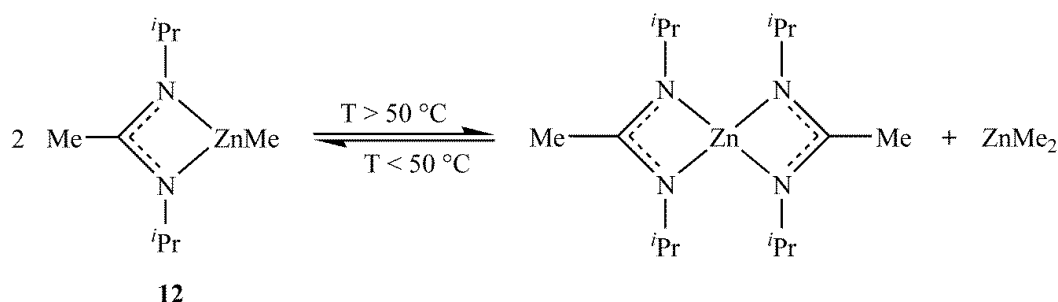


Abb. 3.38 Temperaturabhängige Dynamik zwischen dem heteroletischen und homoleptischen Komplex.

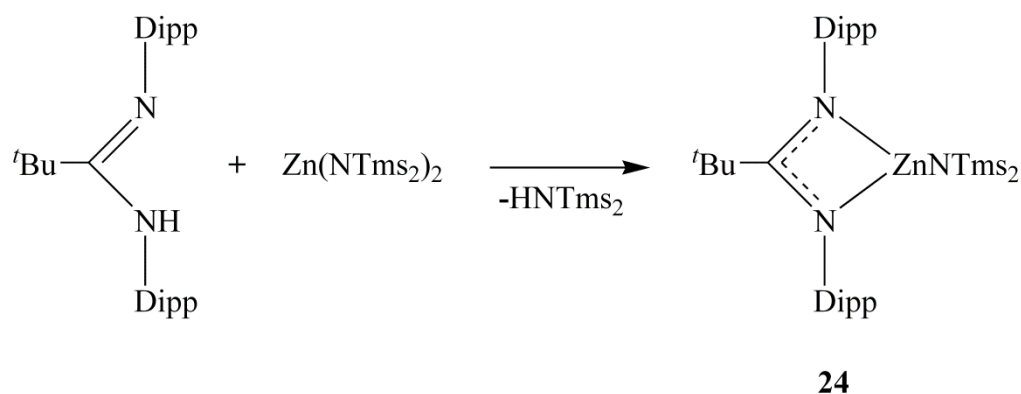
Anschließend wurde die mögliche Reaktion von **12** mit einem Carbodiimid untersucht. Die Umsetzung mit einem Äquivalent  $\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$  führte jedoch ebenfalls zu keinem weiteren Produkt. Selbst bei Temperaturerhöhung bis  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Bei noch höheren Temperaturen erfolgte wiederum die Bildung des homoleptischen Komplexes.<sup>[138]</sup> **18** geht ebenfalls keine Reaktion mit dem Carbodiimid ein, da er aufgrund der sterisch anspruchsvollen Dipp-Reste kinetisch stabil ist.

### 3.3.6.2 Insertion in die Zn-I-Bindung

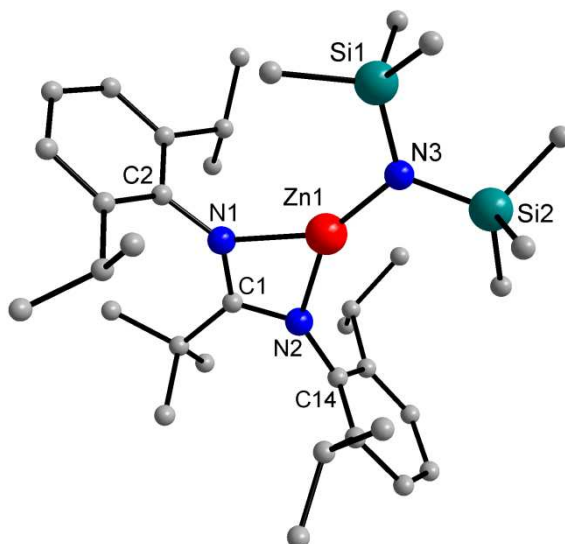
Insertionsreaktionen in M-X-Bindung sind eher untypisch und wurden bisher nur unzureichend untersucht.<sup>[139]</sup> Stattdessen ergaben Studien häufig die Reaktion zum Addukt, wie das z. B. durch Umsetzung von einem Carbodiimid mit  $\text{MeZnCl}$  isolierte Lewis-Säure-Base-Addukt  $\text{Me}(\text{Cl})\text{ZnN}(\text{tBu})\text{CN}^t\text{Bu}$ ,<sup>[125]</sup>. Die Reaktivität der Zn-I-Bindung wurde bereits in Kapitel 3.3.3 erläutert. Die Umsetzung von  $[\text{tBuC}(\text{NDipp})_2]\text{ZnI}]_2$ , **20**, mit  $\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$  verläuft nicht zum Insertionsprodukt. Stattdessen führt die Reaktion zum monomeren Addukt **21**, in welchem das Carbodiimid über eines seiner Stickstoffe am Zink koordiniert.

### 3.3.6.3 Insertion in die Zn-N-Bindung

Um die Reaktivität der Zn-N-Bindung zu untersuchen, wurde zunächst durch Umsetzung von LH, **17**, mit  $\text{Zn}(\text{NTms}_2)_2$  in Toluol unter Abspaltung von  $\text{TmsH}$ , der entsprechende heteroleptische Amidinatzinkamidkomplex  $[\text{tBuC}(\text{NDipp})_2]\text{ZnNTms}_2$ , **24**, gebildet. Die Reaktion findet innerhalb von drei Tagen bei RT statt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des entstandenen  $\text{HNTms}_2$  im Vakuum, wird das Produkt in quantitativer Ausbeute als weißer Feststoff erhalten.

Abb. 3.39 Synthese von LZnNTms<sub>2</sub> **24**.

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR zeigen die erwarteten Signale der <sup>t</sup>Bu- und der Dipp-Gruppe des Amidinatliganden im Verhältnis 1:1 zur NTms<sub>2</sub>-Gruppe. Farblose Einkristalle von **24** für die Kristallstrukturanalyse konnten nach 24 h bei -30 °C aus Toluol isoliert werden.

Abb. 3.40 Festkörperstruktur von **24**. H-Atome sind nicht dargestellt.

**24** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die C-N-Bindungslängen innerhalb des Amidinatrestes (C1-N1 1.332(2), C1-N2 1.339(2) Å) liegen zwischen den Werten für eine typische CN-Einfach- und CN-Doppelbindung und beschreiben, damit wie die meisten Amidinatzinkkomplexe, ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem. Die Zn-N-Bindungslängen liegen ebenfalls wie erwartet um 2 Å, wobei die Zn1-N1-Bindungslänge (2.040(1) Å) geringfügig länger ist als die Zn1-N2-Bindung (1.992(1) Å). Die Zn1-N3-Bindung zum NTms<sub>2</sub>-Substituenten ist nochmal verkürzt (1.851(1) Å). Das  $\pi$ -Elektronensystem ist wieder delokalisiert, was an den identischen

C-N-Bindungslängen (C1-N1 1.332(2), C1-N2 1.339(2) Å) ablesbar ist. In Tabelle 3.13 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel wiedergegeben.

Tab. 3.13 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **24**.

<b>24</b>			
C1-N1	1.332(2)	N1-C1-N2	108.83(10)
C1-N2	1.339(2)	N3-Zn1-N2	149.72(5)
Zn1-N1	2.040(1)	N3-Zn1-N1	145.05(4)
Zn1-N2	1.992(1)	N2-Zn1-N1	65.22(4)
Zn1-N3	1.851(1)		

**24** stellt eine potentiell geeignete Startverbindung für Insertionsreaktionen dar. In der Vergangenheit wurden bereits eine Vielzahl von Insertionsreaktionen in M-N-Bindungen diskutiert.<sup>[140]</sup> In ersten Reaktionenansätzen wurde das Carbodiimid C(N<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub> als Reagenz und als Lösungsmittel verwendet. Während bei RT keine Umsetzung spektroskopisch zu beobachten war, zeigten die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren nach 24 h bei 50 °C eine Verschiebung der Signale. Nach 24 h bei -30 °C konnten aus Toluol farblose Einkristalle isoliert werden. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR zeigten die <sup>*i*</sup>Pr-Gruppen des Carbodiimids und die NTms-Gruppen im Verhältnis 1:1, gleichzeitig fehlten jedoch die Resonanzen der Dipp-Gruppen und der <sup>*t*</sup>Bu-Gruppe. Das <sup>1</sup>H-NMR der Mutterlauge weist auf den von Jones *et al.* publizierten homoleptischen Komplex [<sup>*t*</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn hin.<sup>[124]</sup>

Die Struktur von **25** konnte durch die Kristallstrukturanalyse von farblosen Kristallen gelöst werden.

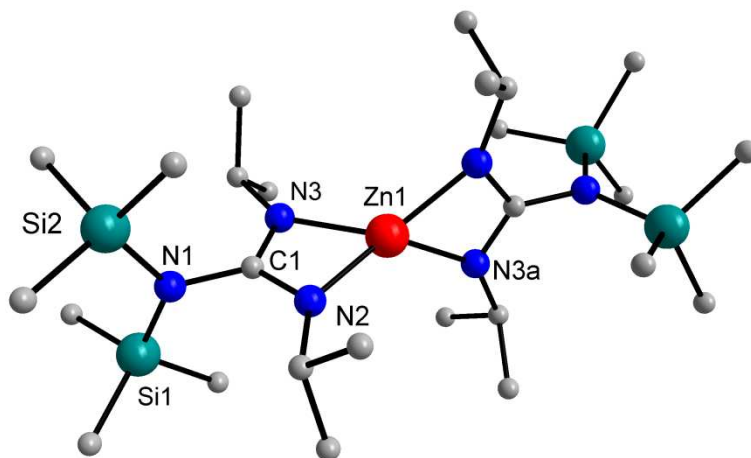


Abb. 3.41 Festkörperstruktur von **25**. H-Atome sind nicht dargestellt.

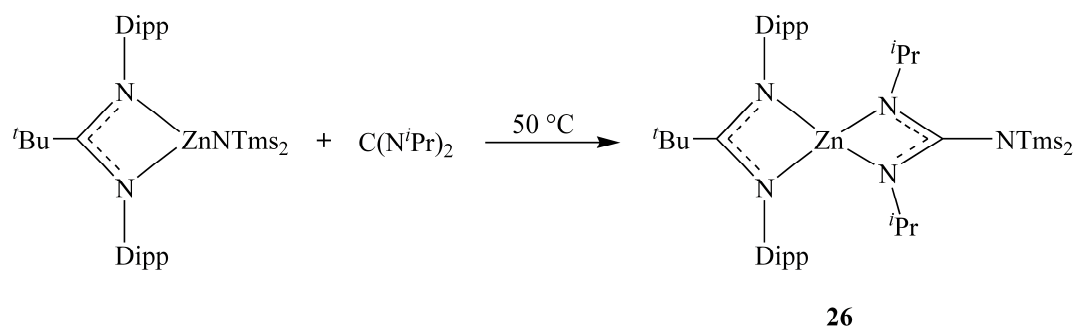


Die Verbindung **25** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2/c$  mit vier voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Aus dem heteroleptischen Amidinat-zinkkomplex ist ein homoleptischer Guanidinat-zinkkomplex entstanden, indem zuvor jeweils ein Äquivalent des Carbodiimids in eine Zn-N-Bindung insertierte. Der Ligand wurde eliminiert und zwei Substituenten koordinieren über die Stickstoffatome des Carbodiimids an einem Zink. Die Zn-N-Bindungslängen unterschieden sich in dem zentrosymmetrischen Molekül nicht auffallend voneinander (Zn1-N3 2.003(2), Zn1-N2 2.018(1) Å). Während eine N-C-Bindung etwas kürzer geworden ist (**24**: C1-N2 1.339(2) Å; **25**: C1-N2 1.325(2) Å), ist die andere N-C-Bindung länger und beschreibt damit fast eine „normale“ N-C-Doppelbindung (**24**: C1-N1 1.332(2) Å; **25**: C1-N1 1.424(2) Å). Tabelle 3.14 zeigt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindung **25**.

Tab. 3.14 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **25**.

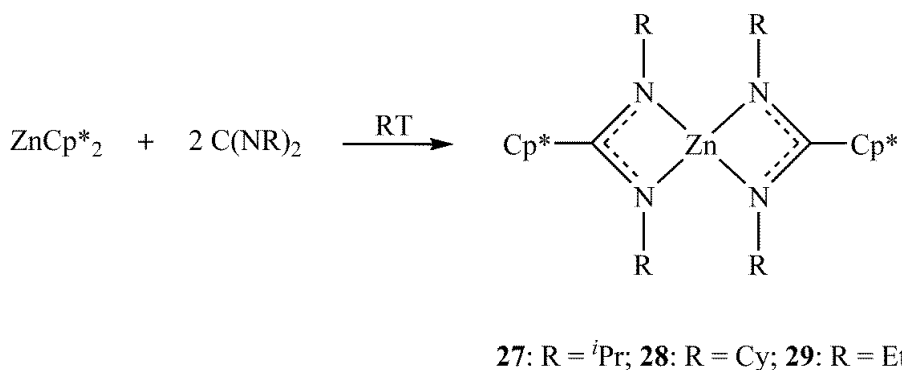
<b>25</b>			
C1-N1	1.424(2)	N2-C1-N3	111.98(15)
C1-N2	1.325(2)	N2-C1-N1	123.86(16)
C1-N1	1.323(2)	N1-C1-N3	124.15(16)
Zn1-N2	2.018(1)	N2-Zn1-N3	66.15(6)
Zn1-N3	2.003(2)	N2-Zn1-N3a	132.02(6)

Im weiteren Verlauf wurde die Umsetzung von **24** mit nur einem Äquivalent Carbodiimid untersucht. Bei 50 °C konnte nach 12 h eine Verschiebung der Signale für die Edukte beobachtet werden, was für ein Produkt in quantitativer Ausbeute spricht. Das Carbodiimid taucht wieder im Verhältnis 1:1 zum Substituenten  $C(N^iPr)_2$  und auch zum Liganden mit den  $^tBu$ - und Dipp-Gruppen auf. Leider konnten keine Kristalle mit ausreichender Qualität zur Strukturaufklärung isoliert werden, die eine ausführliche Diskussion zulassen. Auch für eine Konnektivitätsbestimmung reichte die Qualität der Kristalle nicht aus. Anhand der NMR-Daten kann man aber darauf schließen, dass es sich um das gewünschte Insertionsprodukt handelt. Im  $^1H$ -NMR tauchen die erwarteten Signale für das Carbodiimid und den Dipp-Gruppen auf. Durch den Vergleich mit den bekannten Resonanzen des homoleptischen  $L_2Zn$ -Komplexes  $[^tBuC(NDipp)_2]_2Zn$  kann das Vorliegen dieses Komplexes ausgeschlossen werden.<sup>[124]</sup> Die Signalintensitäten der  $^iPr$ -Gruppen sind im Verhältnis 4:2 und weisen damit auf eine mögliche Insertion von einem Äquivalent Carbodiimid in die Zn-N-Bindung hin.

Abb. 3.42 Synthese und mögliche Struktur vom Insertionsprodukt [<sup>t</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]Zn[(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>C]NTms<sub>2</sub> **26**.

### 3.3.6.4 Insertion in die Zn-C-Bindung ausgehend von Cp\*<sub>2</sub>Zn

Die Reaktion eines Metallalkyls mit einem Carbodiimid erfolgt typischerweise unter Insertion des Carbodiimids in die Metall-Alkyl-Bindung. Während bei der Reaktion von C(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> mit ZnEt<sub>2</sub> erwartungsgemäß das Carbodiimid in die Zn-Et-Bindung insertiert, wurde gezeigt, dass bei der Reaktion von C(NR)<sub>2</sub> (R = Et, <sup>i</sup>Pr, Cy, Ph) mit ZnMe<sub>2</sub> unter C-H-Aktivierung mehrkernige Amidinat-zinkkomplexe entstehen (vgl. Kapitel 3.1). Bei der Reaktion von ZnMe<sub>2</sub> mit Isocyanaten entstehen unter Insertion in die Zn-Me-Bindung die entsprechenden heteroleptischen Amidatzinkkomplexe (vgl. Kapitel 3.2). Die Alkylreste am Zink haben demzufolge einen großen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Um diesen Einfluss noch detaillierter zu untersuchen wurde Cp\*<sub>2</sub>Zn als Reaktant gewählt. Erst kürzlich wurden Umsetzungen von Isocyanaten und Isothiocyanaten mit Cp\*<sub>2</sub>Zn durchgeführt. Unter zweifacher Insertion in die beiden Zn-Cp\*-Bindungen konnten homoleptische Komplexe des Typs [Zn{OC(Cp\*)NR}<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (R = Et, <sup>i</sup>Pr) und [Zn{SC(Cp\*)N<sup>i</sup>Pr}<sub>2</sub>]<sub>2</sub> isoliert und strukturell charakterisiert werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Umsetzungen von Carbodiimiden mit Cp\*<sub>2</sub>Zn in unterschiedlichen molaren Verhältnissen (1:1, 2:1) durchgeführt. Die Carbodiimide C(NR)<sub>2</sub> (R = Et, <sup>i</sup>Pr, Cy) wurden bei RT zu einer Lösung aus Cp\*<sub>2</sub>Zn in Toluol gegeben und 1 h gerührt.

Abb. 3.43 Synthese von **27**, **28** und **29**.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren treten sowohl für den 1:1 als auch 2:1 Ansatz die gleichen neuen Resonanzen für den Amidinatliganden sowie den  $\text{Cp}^*$ -Rest auf, während bei dem 1:1 Ansatz zusätzlich noch das Singulett für das Edukt  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  zu sehen ist. Beide Reaktionsansätze führen zum homoleptischen Amidinatzinkkomplex. Das bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  mit  $\text{C}(\text{NEt})_2$  resultierende Produkt zeigt für die Et-Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Triplets und Quartetts. Der aus der Reaktion mit dem  $\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$  resultierende Komplex zeigt vier Dubletts im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die sterisch anspruchsvollen  $\text{Cp}^*$ -Reste am Kohlenstoff führen dazu, dass nicht alle Substituenten am Liganden äquivalent sind. Auch die  $\text{H}_{\text{ax}}$ -Atome in der Verbindung **28**, die durch Reaktion mit  $\text{C}(\text{NCy})_2$  erhalten wurden, werden durch zwei Signale beschrieben. Das  $\text{Cp}^*$ -Signal wird nicht wie im Edukt  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  durch ein Singulett wiedergegeben sondern wird in drei Signale aufgespalten, was für einen  $\sigma$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Rest spricht.

Einkristalle konnten für  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}$  **27** und  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2]_2\text{Zn}$  **28** aus Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  isoliert werden. Für  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NEt})_2]_2\text{Zn}$  **29** reichte die Qualität der Kristalle nicht für eine Kristallstrukturanalyse aus.

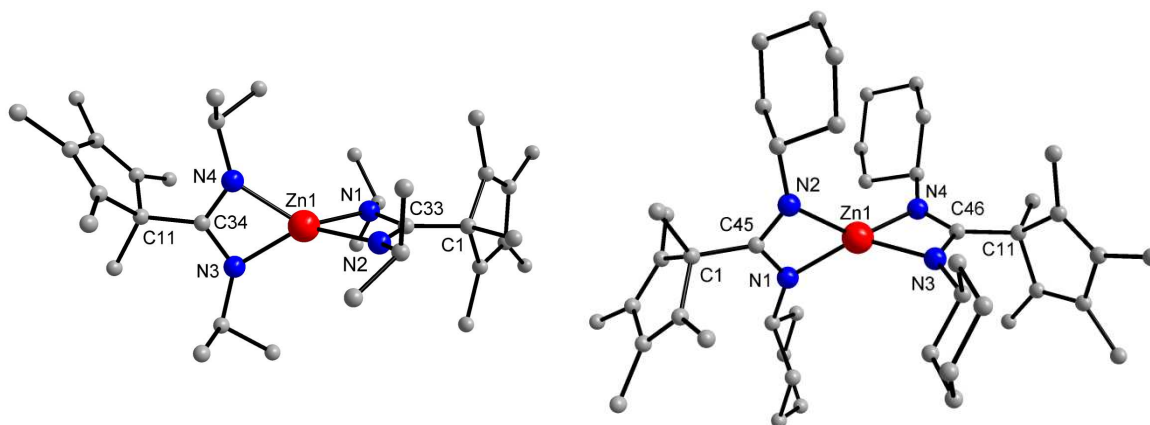


Abb. 3.44 Festkörperstrukturen von  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}$  **27** und  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2]_2\text{Zn}$  **28**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Verbindung **27** und **28** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen  $P2_1/c$  (**27**) und  $P2_1/n$  (**28**) mit jeweils vier unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Tabelle 3.14 zeigt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Bisamidinat-zinkkomplexe **27** und **28**.

### 3 THEORETISCHER TEIL

Tab. 3.15 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **27** und **28**.

<b>27</b>			
N1-C33	1.336(2)	C34-C11	1.538(2)
N2-C33	1.328(2)	N1-Zn1-N2	65.86(6)
N3-C34	1.345(2)	N3-Zn1-N4	65.75(6)
N4-C34	1.328(2)	N3-Zn1-N2	137.07(6)
Zn1-N1	2.008(1)	N1-Zn1-N4	132.07(6)
Zn1-N2	2.011(1)	N1-C33-N2	109.49(15)
Zn1-N3	2.017(1)	N4-C34-N3	109.97(15)
Zn1-N4	2.021(2)	N1-C33-C1	122.31(14)
C33-C1	1.529(2)	N3-C34-C11	127.08(14)
<b>28</b>			
N1-C45	1.327(2)	C46-C11	1.537(2)
N2-C45	1.341(2)	N1-Zn1-N2	65.91(4)
N3-C46	1.329(2)	N3-Zn1-N4	65.76(4)
N4-C46	1.335(2)	N2-Zn1-N4	136.37(5)
Zn1-N1	2.002(1)	N1-Zn1-N3	135.91(5)
Zn1-N2	2.005(1)	N1-C45-N2	109.57(11)
Zn1-N3	1.992(1)	N4-C46-N3	109.28(11)
Zn1-N4	2.010(1)	N1-C45-C1	122.79(11)
C45-C1	1.538(2)	N3-C46-C11	122.33(11)

Das zentrale Zn-Atom in beiden Verbindungen ist von jeweils zwei Stickstoffatomen der beiden Amidinatliganden tetraedrisch koordiniert. Die Zn-N-Bindungslängen sind nahezu gleich (**27**: 2.008(1), 2.011(1), 2.017(1), 2.021(2) Å; **28**: 1.992(1), 2.002(1), 2.005(1), 2.010(1) Å) und die NCN-Bindungslängen liegen sowohl für **27** (N1-C33 1.336(2), N2-C33 1.328(2), N3-C34 1.345(2), N4-C34 1.328(2) Å) als auch für **28** (N1-C45 1.327(2), N2-C45 1.341(2), N3-C46 1.329(2), N4-C46 1.335(2) Å) zwischen den typischen Werten einer CN-Einfach- und CN-Doppelbindung, was auf eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über die NCN-Einheit und auf die Resonanzstruktur (**A**) (s. o. Abb. 3.26) hinweist. Die C-C<sub>Cp\*</sub>-Bindungslängen liegen im Durchschnitt bei 1.534(2) Å für **27** und bei 1.537(1) Å für **28** und sind vergleichbar mit den C-C<sub>Cp\*</sub>-Bindungslängen des bereits publizierten homoleptischen Amidatzinkkomplex [Zn{OC(Cp\*)N<sup>*i*</sup>Pr}₂]₂ (Ø 1.54 Å)<sup>[141]</sup>.

Dass auch die äquimolare (1:1) Reaktion der Carbodiimide mit Cp\*<sub>2</sub>Zn 2:1 unter Bildung der homoleptischen Komplexe verläuft ist ein Indiz für eine hohe Nukleophilie des Cp\*-Restes und ein vergleichsweise hohe Reaktivität von Cp\*<sub>2</sub>Zn. Im Rahmen dieser

Arbeit wurden die Reaktionen auf die reaktionsträgeren Heterokumulenen CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> ausgedehnt.

Cp\*<sub>2</sub>Zn reagiert mit „nassen“ CO<sub>2</sub> (Gas wurde ohne Reinigungsschritte direkt aus der Flasche entnommen) bei 70 °C und einem Druck von 6 bar nach 1 h unter Bildung von [Zn<sub>4</sub>(μ<sup>2</sup>-O)(O<sub>2</sub>CCp\*)<sub>6</sub>], **30**, mit einer Ausbeute von 75 %. Bei milderen Reaktionsbedingungen, wie 50 °C, keinem CO<sub>2</sub> Druck und 4-stündiger Reaktionszeit, wurde nur ein Umsatz von weniger als 10 % beobachtet.

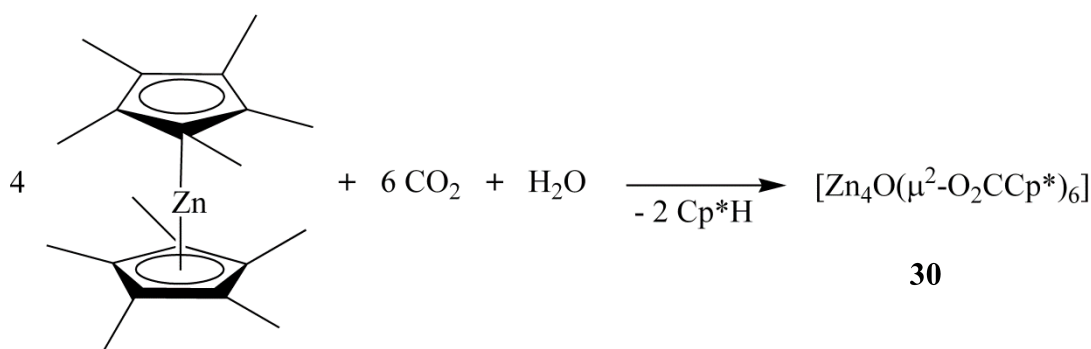


Abb. 3.45 Synthese von [Zn<sub>4</sub>(μ<sup>2</sup>-O)(O<sub>2</sub>CCp\*)<sub>6</sub>]. H-Atome sind nicht dargestellt.

Neben der Bildung von **30** entsteht auch Cp\*H, welches eindeutig im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifiziert werden konnte. Cp\*H wird offensichtlich durch eine Hydrolysereaktion von Cp\*<sub>2</sub>Zn gebildet, wie es bereits in der Literatur bei der Bildung von Zinkcarbamaten beschrieben wurde, welche gewöhnlich durch Reaktion von Dialkylzinkverbindungen, primären Aminen und Wasser synthetisiert werden. Wird die Umsetzung zusätzlich in „nassem“ Toluol durchgeführt, wird ein noch höherer Umsatz erzielt. Die Bildung von **30** wurde spektroskopisch durch <sup>1</sup>H-NMR verfolgt. Die Spektren zeigen ein stetig abnehmendes Signal der am Zink gebundenen Cp\*-Gruppe bei 1.88 ppm (Lsm. Toluol-d<sub>8</sub>) bei gleichzeitigem Wachstum von neuen Signalen bei 1.22, 1.63 und 1.82 ppm mit einer relativen Intensität von 1:2:2, welche die Bildung eines σ-gebundenen Cp\*-Rest anzeigen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt bei 184.9 ppm ein neues Signal und im IR-Spektrum erscheint eine scharfe Bande bei 1580 cm<sup>-1</sup> (asymmetrische CO<sub>2</sub>-Valenzschwingung) und eine weitere bei 1402 cm<sup>-1</sup> (symmetrische CO<sub>2</sub>-Valenzschwingung). Vergleichbare Werte wurden bereits für Zinkpivalate (1594, 1424 cm<sup>-1</sup>) und -benzoate (1562, 1410 cm<sup>-1</sup>) berichtet.<sup>[142]</sup> Durch das Verhältnis der Banden zueinander kann nach *Deacon* und *Phillips* direkt auf den Koordinationsmodus geschlossen werden.<sup>[143]</sup>

(1)

Dazu wird die Differenz zwischen dem Wert für die symmetrische CO<sub>2</sub>-Schwingung und dem Wert der asymmetrischen CO<sub>2</sub>-Schwingung ermittelt. Liegt das Ergebnis über 200 cm<sup>-1</sup>, so liegt der Carboxylatkomplex monodentat vor. Bei einer Differenz von weniger als 200 cm<sup>-1</sup> liegt die CO<sub>2</sub>-Einheit  $\mu^2$ -verbrückend vor.<sup>[143]</sup> Für Verbindung **30** ergibt sich ein  $\Delta\gamma$  von 178 cm<sup>-1</sup> was für eine bidentat-gebundene Carboxylatgruppe spricht. Eine für **30** zusätzliche charakteristische Absorptionsbande zeigt das IR-Spektrum bei 494 cm<sup>-1</sup>. Diese Bande steht für die Schwingung des Sauerstoffatoms der zentralen Zn<sub>4</sub>O-Einheit. Entsprechend experimenteller Ergebnisse und theoretischen Berechnungen zufolge zeigen Zinkcarboxylate des Typs [Zn<sub>4</sub>O(O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub>] (R = Me, Et) Werte um 540 cm<sup>-1</sup>.<sup>[144]</sup>

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **30** wurden bei -30 °C aus Toluol erhalten.

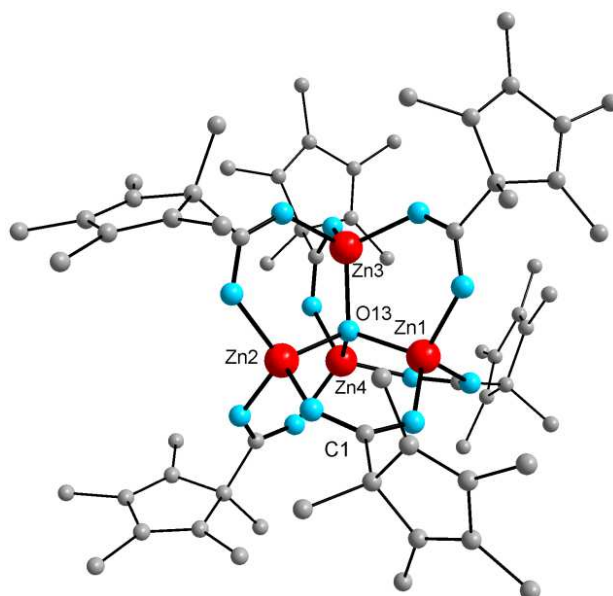


Abb. 3.46 Festkörperstruktur von [Zn<sub>4</sub>( $\mu^2$ -O)(O<sub>2</sub>CCp\*)<sub>6</sub>], **30**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Die Verbindung **30** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. In Tabelle 3.16 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel wiedergegeben.

Tab. 3.16 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **30**.

<b>30</b>			
Zn1-O1	1.944(1)	Zn1-O13-Zn2	110.37(5)
Zn1-O10	1.962(1)	Zn1-O13-Zn3	110.48(5)
Zn1-O12	1.951(1)	Zn1-O13-Zn4	109.79(4)
Zn1-O13	1.945(1)	O1-Zn1-O10	107.75(5)
C1-O1	1.262(2)	O1-Zn1-O12	110.52(4)
C1-O2	1.258(2)	O1-Zn1-O13	110.86(4)
C1-C11	1.523(2)	O1-C1-O2	125.27(14)

An dem zentralen  $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$  Tetraeder koordinieren sechs anionische  $\text{Cp}^*\text{CO}_2$ -Reste, welche einen  $\mu^2$ -verbrückten Koordinationsmodus an den Kanten des Tetraeders einnehmen (Abb. 3.47).

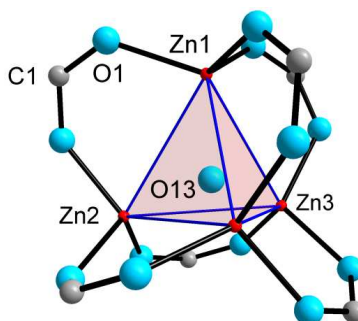


Abb. 3.47  $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$  Tetraeder von **30** umgeben von sechs verbrückenden Carboxylat-Anionen.  $\text{Cp}^*$ -Reste sind nicht dargestellt.

Die Zn-Atome sind tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Zn-O-Abstände zum zentralen O-Atom (1.936(9) - 1.945(1) Å) sind nahezu identisch mit den Zn-O-Bindungslängen der verbrückenden Carboxylateinheiten (1.927(1) - 1.962(1) Å). Die durchschnittliche C-O-Bindungslänge von 1.26 Å weist auf delokalisierte  $\pi$ -Elektronen hin (C-O-Einfachbindung 1.43 Å, C-O-Doppelbindung 1.20 Å).<sup>[68,99,100]</sup> Sowohl die Zn-O-Zn-Bindungswinkel (107.55(5) - 110.89(4)°) als auch die O-C-O-Bindungswinkel (125.20(14) - 125.43(13)°) liegen innerhalb der typischen Bereiche für Zinkcarboxylate. Entsprechende Werte wurden bereits für  $[\text{Zn}_4(\mu\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_6]$  (R = Me, Ph, CMe) gefunden.<sup>[142,145]</sup> Die C- $\text{Cp}^*$ -Bindungslängen variieren zwischen 1.520(2) und 1.531(2) Å und sind nahezu übereinstimmend mit den C- $\text{Cp}^*$ -Bindungslängen von den homoleptischen Amidinat-zinkkomplexen **27** (Ø 1.534(2) Å) und **28** (Ø 1.5375(1) Å).

Durch die Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  konnte erstmals eine direkte Carboxylierung einer Zn-C-Bindung ohne Anwesenheit eines Transmetallierungsreagens

beobachtet werden. Der zentrale  $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Kern ist ein charakteristisches Strukturmotiv für Zinkacetate,<sup>[142,145]</sup> Zinkcarbonate und -carbamate,<sup>[75,76,146]</sup> Zinkphosphate und -phosphonate,<sup>[147]</sup> als auch für MOFs (metal organic frameworks) wie MOF-5 und IRMOF-9.<sup>[148]</sup> Zinkoxocarboxylate sind schon seit Jahren bekannt, werden aber üblicherweise durch solvothermale Methoden synthetisiert. Kürzlich berichteten *Lewinski et al.*<sup>[149]</sup> über die Synthese von  $[\text{Zn}_4(\mu^2\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_6]$  durch Oxidation des entsprechenden Zinkcarboxylats mit Sauerstoff, während *Redshaw*<sup>[150]</sup> einen Oxocarboxylatkomplex durch Reaktion von  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  mit 3-Dimethylaminobenzoessäure in Gegenwart von Wasser erhielt. *Redshaw* geht dabei auch auf eine potentielle Wasserstoffabsorption durch diese Moleküle ein. Interessant wäre **30** auch als möglicher *single source precursor* für lösungsbasierte und auch gasphasenbasierte (MOCVD) Bildung von ZnO. Entsprechende Ergebnisse wurden in der Vergangenheit schon über andere Zinkoxocarboxylate und -oxocarbamate berichtet.<sup>[76,151]</sup>

Eine Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  mit  $\text{CO}_2$  ohne Anwesenheit von Wasser konnte bislang nicht erfolgreich durchgeführt werden. Schon Spuren von Wasser reichen aus, um **30** zu synthetisieren. Auch das Durchleiten von  $\text{CO}_2$  durch aktiviertes Molsieb und zwei Waschflaschen, gefüllt mit konzentrierter Schwefelsäure, konnte das Wasser nicht vollständig entfernen. Daher wurde  $\text{CS}_2$  als Reaktant gewählt.  $\text{CS}_2$  ist ebenfalls ein relativ unreaktives Heterokumulen und der sterische Anspruch entspricht dem von  $\text{CO}_2$ . Die Reaktion wurde dabei sowohl in Anwesenheit als auch Abwesenheit von Wasser durchgeführt.

Die Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  mit vier Äquivalenten von  $\text{CS}_2$  bei Anwesenheit von Wasser verläuft analog zur Synthese von **30** unter Freisetzung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  und Bildung von **31**.



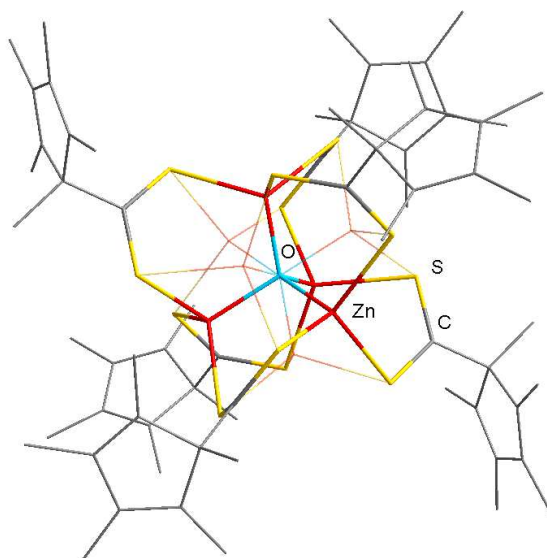


Abb. 3.48 Konnektivität in der Verbindung **31**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale für eine Dithiocarboxylatgruppe. Im IR-Spektrum ist die charakteristische  $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ -Absorptionsbande von  $1482\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CS}_2$ ) nicht mehr vorhanden.

Einkristalle von **31** konnten aus Toluol isoliert werden. Die Kristallqualität war zu schwach um eine angemessene Verfeinerung der Strukturdaten zu erlauben und damit eine ausführliche Diskussion der strukturellen Parameter durchzuführen. Die Konnektivität konnte von der Verbindung aber zweifelsfrei nachgewiesen werden. **31** zeigt wie **30** eine  $T_d$ -Symmetrie und am zentralen  $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Tetraeder koordinieren sechs  $\mu^2$ -verbrückende  $\text{Cp}^*\text{CS}_2$  Thiocarboxylat-Reste.

In Abwesenheit von Wasser verläuft die Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  mit  $\text{CS}_2$  analog zu der Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  mit Carbodiimiden. Zwei Äquivalente  $\text{CS}_2$  reagieren bei RT innerhalb von 2 h quantitativ mit einem Äquivalent  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  zum homoleptischen Thiocarboxylatzinkkomplex. Orangefarbene Einkristalle von **32** konnten aus THF bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  isoliert werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **32** zeigt die erwarteten Signale für den  $\text{Cp}^*$ -Rest. Die charakteristische  $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ -Absorptionsbande im IR-Spektrum für das  $\text{CS}_2$  ( $1482\text{ cm}^{-1}$ ) ist nach  $1540\text{ cm}^{-1}$  und  $1177\text{ cm}^{-1}$  für die asymmetrische und symmetrische Schwingung verschoben. Diese stimmen gut mit bereits publizierten  $\text{CS}_2$ -Insertionsprodukten überein, wie z. B.  $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{Mg}[\text{SC}(\text{CH}_3)\text{S}]$  ( $1142$  und  $1017\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[32]</sup> oder der Wolframverbindung  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})(\eta^2\text{-S}_2\text{CNHMe}_3)(\text{OCMe}_3)$  ( $1178$  und  $1022\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[35]</sup>.

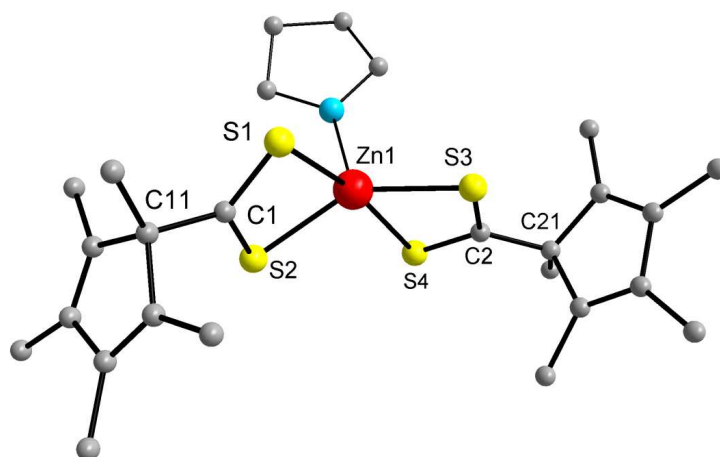


Abb. 3.49 Festkörperstruktur von **32**. H-Atome sind nicht dargestellt.

**32** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P$ , wobei an dem Zn-Atom ein THF-Molekül koordiniert. Tabelle 3.17 zeigt wichtige Bindungslängen und -winkel.

Tab. 3.17 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **32**.

<b>32</b>			
Zn1-S1	2.578(7)	S4-C2	1.668(2)
Zn1-S2	2.319(6)	S2-Zn1-S4	100.29(2)
Zn1-S3	2.300(6)	S3-Zn1-S4	71.38(2)
Zn1-S4	2.696(7)	S2-Zn1-S1	72.41(2)
S1-C1	1.664(2)	S3-Zn1-S1	109.76(2)
S2-C1	1.697(2)	S1-C1-S2	119.30(11)
S3-C2	1.704(2)	S4-C2-S3	120.88(11)

Das Zink ist verzerrt von vier Schwefelatomen umgeben, von denen jeweils ein S-Atom des Liganden eine kürzere Bindung und ein S-Atom eine längere Bindung eingeht (Zn1-S1 2.578(7) Zn1-S2 2.319(6), Zn1-S3 2.300(6) Zn1-S4 2.696(7) Å). Es bildet sich demnach ein stark verzerrter chelatisierender Koordinationsmodus aus, vermutlich eine direkte Folge des koordinierenden THF-Moleküls. Die SCS-Bindungslängen innerhalb des Liganden liegen mit S1-C1 1.664(2), S2-C1 1.697(2), S3-C2 1.704(2) und S4-C2 1.668(2) Å unter den Werten für eine typische C-S-Einfachbindung (1.82 Å).<sup>[68]</sup>

### 3.4 Darstellung von $\beta$ -Diketiminatzinkkomplexen

$\beta$ -Diketiminatliganden sind wie Amidinatliganden wertvolle Substituenten in der Koordinationschemie. Durch ihren sterischen Anspruch sind sie zur Stabilisierung von Metallverbindungen in niedrigen Koordinationszahlen und Oxidationsstufen geeignet. Zudem werden  $\beta$ -Diketiminatkomplexe in den letzten Jahren verstärkt in der homogenen Katalyse verwendet, da sich ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften leicht einstellen lassen. Im Rahmen dieser Arbeit standen neben Versuchen der Synthese eines kationischen Komplexes vor allem Reaktivitätsuntersuchungen von  $\beta$ -Diketiminatzinkkomplexen gegenüber Additions-, Substitutions- und Insertionsreaktionen im Vordergrund.

#### 3.4.1 Kationische $\beta$ -Diketiminatzinkkomplexe

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der chlorierte  $\beta$ -Diketiminatzinkkomplex MesnacnacZnCl **32** synthetisiert, um einen kationischen Komplex mit Zink in der formalen Oxidationsstufe +1 zu generieren. In einer Zwei-Stufen-Reaktion kann **33** ausgehend von L'H (L' =  $\beta$ -Diketiminat) mit ZnMe<sub>2</sub> und anschließender Umsetzung mit HCl unter Methanentwicklung hergestellt werden (Abb. 3.50). Alle Reaktionen verlaufen quantitativ.

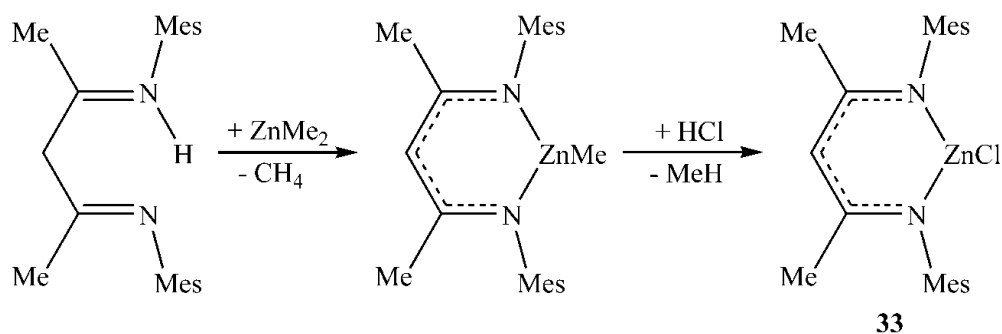


Abb. 3.50 Synthese von L'ZnCl **33**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **33** in THF-d<sub>8</sub> zeigt die erwarteten Signale für den Liganden. Während die meisten Signale im Vergleich zum Edukt kaum verschoben sind, beobachtet man für das  $\gamma$ -CH-Signal in **33**, welches einen elektronegativen Cl-Substituent trägt, im Gegensatz zum Edukt L'ZnMe, der mit einer elektropositiveren CH<sub>3</sub>-Gruppe substituiert ist, eine Hochfeldverschiebung. Geeignete Einkristalle zur Kristallstrukturanalyse konnten nicht isoliert werden.

Zur Darstellung von kationischen Komplexen ausgehend von halogenierten Komplexen eignen sich im Allgemeinen Silbersalze wie  $\text{AgPF}_6$ . Während das  $\text{PF}_6^-$ -Ion das Gegenion zum Komplex sein soll, fällt  $\text{AgX}$  als Nebenprodukt aus und kann leicht durch Filtration abgetrennt werden. Abbildung 3.51 zeigt die gewünschte Reaktion.

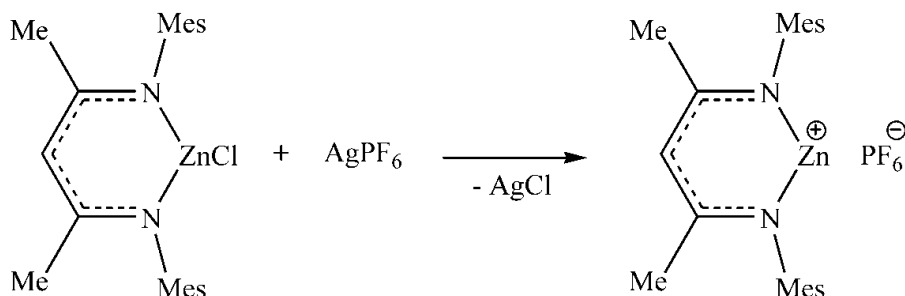


Abb. 3.51 Mögliche Synthese von  $\text{L}'\text{ZnPF}_6$ .

Wird **33** bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Äquivalent  $\text{AgPF}_6$  umgesetzt, fällt ein weißer Feststoff aus während sich die Reaktionslösung gelblich färbt. Farblose Kristalle konnten von **34** aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abgetrennt werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR zeigt die erwarteten Signale für den Liganden, allerdings taucht bei 6.8 ppm ein neues unerwartetes Signal auf, welches für eine NH-Gruppe stehen könnte. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR zeigt verschobene Signale was bedeutet, dass das  $\text{PF}_6^-$ -Ion noch im Komplex vorliegt. Das IR Spektrum von **33** zeigt ebenfalls eine charakteristische Absorptionsbande für eine N-H-Schwingung bei  $3359\text{ cm}^{-1}$ . Die spektroskopischen Daten sprechen, wie bei der Reaktion von  $\text{LZnMe}$  mit  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  (s. Kap. 3.3.5), für einen zweifach protonierten Liganden mit dem  $\text{PF}_6^-$ -Ion als Gegenion, was die Kristallstrukturanalyse bestätigte.

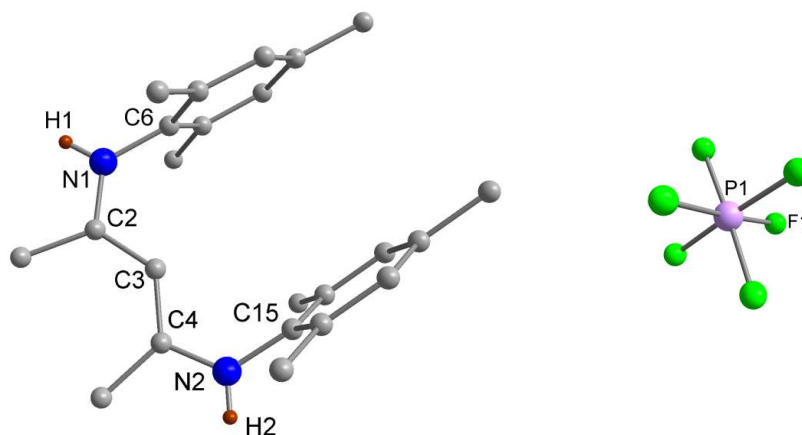


Abb. 3.52 Festkörperstruktur von **34**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Die Verbindung **34** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2_1/c$  mit vier voneinander unabhängigen Molekülen. Die nahezu gleich langen C-N- (1.333(2), 1.336(2) Å) und C-C-Bindungslängen (1.394(2), 1.386(2) Å) liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung und weisen damit auf das für  $\beta$ -Diketiminat typische delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem hin. Das Hexafluorophosphatanion ist ungeordnet, wobei sich zwei verschiedene Anordnungen verfeinern ließen. Das Anion besitzt oktaedrische Koordination mit P-F-Bindungslängen von 1.538(12) bis 1.607(2) Å. Die Bildung eines protonierten Liganden kann hier nur auf die Anwesenheit von Feuchtigkeit oder Säure zurückzuführen sein. Gleiche Beobachtungen machten auch *Elmkacher et al.* 2007. Ausgehend von einem unsymmetrischen  $\beta$ -Diketiminatnickelkomplex wollten sie mittels  $\text{AgPF}_6$  einen kationischen Komplex generieren. Isolierte Kristalle konnten durch Kristallstrukturanalyse dem zweifach protonierten Liganden mit dem  $\text{PF}_6^-$ -Ion als Gegenion zugeordnet werden. Er führte die Bildung des protonierten Liganden auf die Anwesenheit von Säureresten im verwendeten Dichlormethan zurück.<sup>[152]</sup>

### 3.4.2 Insertionsreaktionen

In der präparativen Chemie werden Metallhydride oft als Reduktions- und Hydrierungsmittel eingesetzt. Zinkhydrid ist ein weißer Feststoff, der oberhalb von 90 °C in die Elemente zerfällt. In den meisten Lösungsmitteln ist das  $\text{ZnH}_2$  aufgrund seiner polymeren Struktur unlöslich und relativ unreaktiv. Es liegt, analog zum Beryllium- und Aluminiumhydrid, als Oligomer  $(\text{MH}_2)_x$  ( $x$  = Oligomerisierungsgrad) vor, wobei zwei Zn-Atome durch zwei verbrückende H-Atome unter Ausbildung einer Zweielektronen-Dreizentren-Bindung verbunden sind. Die Synthese von Zink aus Dimethylzink und Lithiumaluminiumhydrid wurde erstmals 1947 publiziert.<sup>[153]</sup> Inzwischen wurden eine Reihe von Organozinkhydriden mit dem Ziel dargestellt, eine höhere Reaktivität und gleichzeitig eine größere Löslichkeit als die des  $\text{ZnH}_2$  zu erlangen.<sup>[154]</sup>

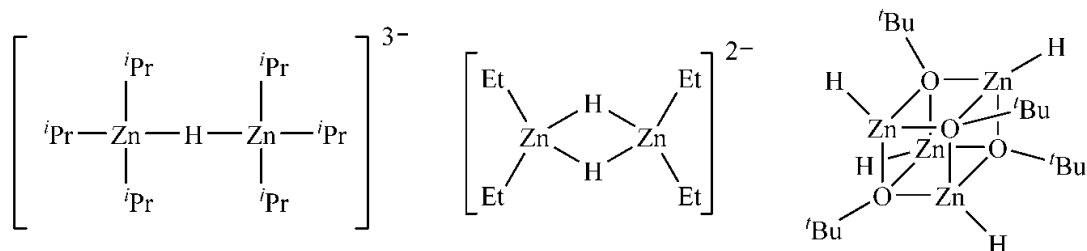


Abb. 3.53 Beispiele für Zinkhydridkomplexe.<sup>[154]</sup>

Den ersten Komplex mit einem  $\beta$ -Diketiminatliganden veröffentlichten *Roesky et al.* 2001. Durch Umsetzung von  $[\text{Mes}'\text{nacnacZn}(\mu\text{-F})]_2$  mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  wurde das Dimer  $[\text{Mes}'\text{nacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$  erhalten.<sup>[155]</sup> 2009 wurden von *Schulz et al.*  $[\text{MesnacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$  durch Reaktion von  $\text{MesnacnacZnCl}$  mit dem Hydridtransferreagenz  $\text{KN}(\text{iPr})\text{HBH}_3$  synthetisiert.<sup>[85]</sup> *Harder et al.* isolierten im selben Jahr den monomeren Komplex  $\text{DippnacnacZnH}$ .<sup>[156]</sup>

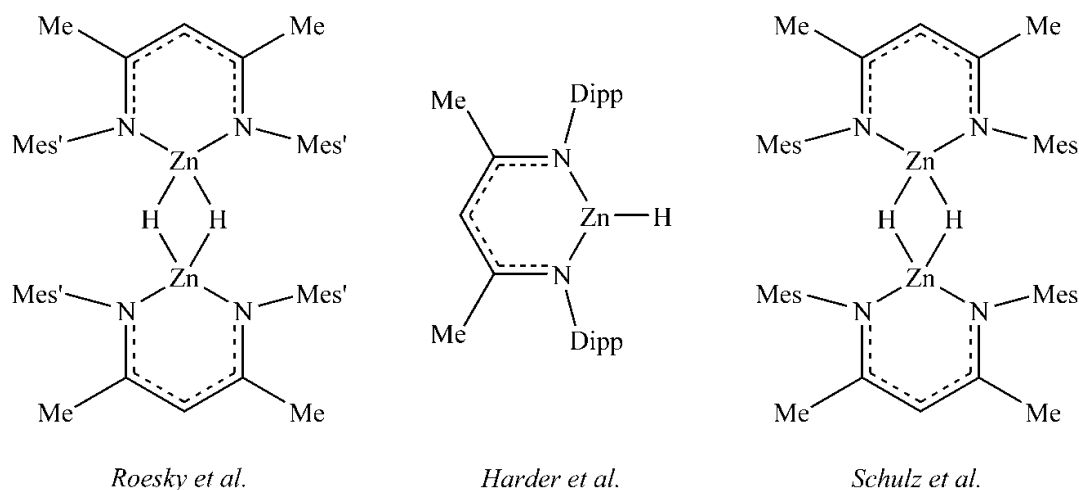


Abb. 3.54 Zinkhydridkomplexe mit  $\beta$ -Diketiminatrest als Ligand.<sup>[85,155]</sup>

Ausgehend von  $[\text{MesnacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$ , **35**,<sup>[85]</sup> sollten Insertionsreaktionen durchgeführt werden. Parallel zu den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden  $\text{CO}_2$  sowie Carbodiimide erfolgreich in die  $\text{Zn-H}$ -Bindung insertiert. Interessant ist dabei vor allem der resultierende Koordinationsmodus des Heterokumulens.  $\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$  insertiert erwartungsgemäß in die  $\text{Zn-H}$ -Bindung unter Bildung eines  $\eta^2$ -Chelatkomplexes **36**, in dem beide N-Atome des Carbodiimids am Zn-Atom binden und das H-Atom zum zentralen C-Atom des Carbodiimids wandert. Der Formiatkomplex **37** hingegen liegt als Dimer vor, wobei ein  $\text{CO}_2$ -Molekül monodentat verbrückend und ein  $\text{CO}_2$ -Molekül bidentat verbrückend koordiniert.<sup>[157]</sup>



Die Reaktion von **35** mit C(NEt)<sub>2</sub> führt zur Bildung einer monomeren und dimeren Verbindung (**38** und **39**), was durch zwei Signalsätze des Liganden, des Carbodiimids und zwei neuen Signalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum belegt wird. Das terminale Hydrid wird bei 7.41 ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 25 °C) für **38** und das verbrückende Hydrid bei 4.46 ppm, analog zum Hydridsignal in **35**<sup>[158]</sup>, für **39** beschrieben.



C(NPh)<sub>2</sub> mit seinen sterisch relativ anspruchsvollen Ph-Resten inseriert wiederum analog zum C(N<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub> in die Zn-H-Bindung unter Bildung des Monomers **40**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von der Umsetzung von C(NPh)<sub>2</sub> mit **35** zeigt neben den Signalen für den Liganden und dem Carbodiimid das Signal für das terminale H-Atom bei 7.84 ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 25 °C).<sup>[158]</sup> Bei der Insertionsreaktion von Cyclohexylcarbodiimid in die Mg-H-Bindung von L'Mg-H wurde ebenfalls ein Monomer, [DippnacnacMgC(NCy)H<sub>2</sub>], erhalten.<sup>[159]</sup>

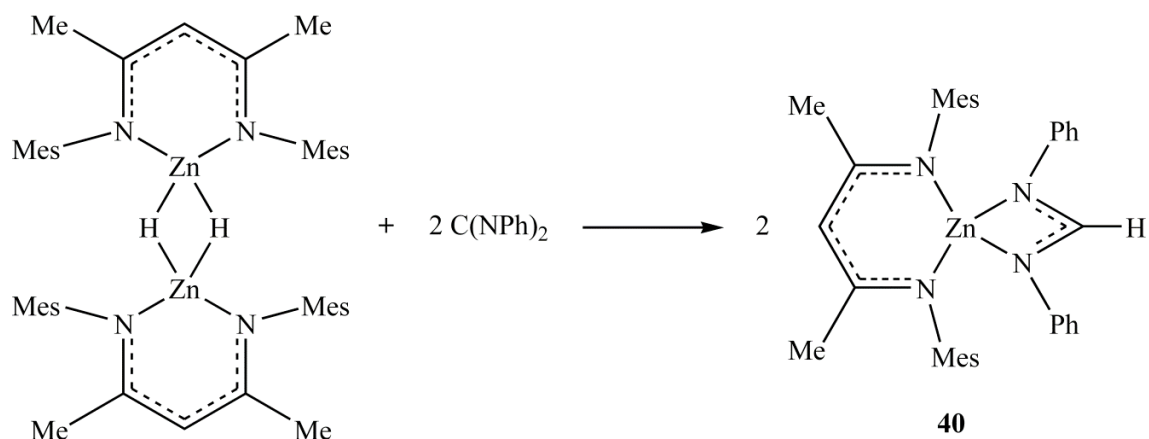


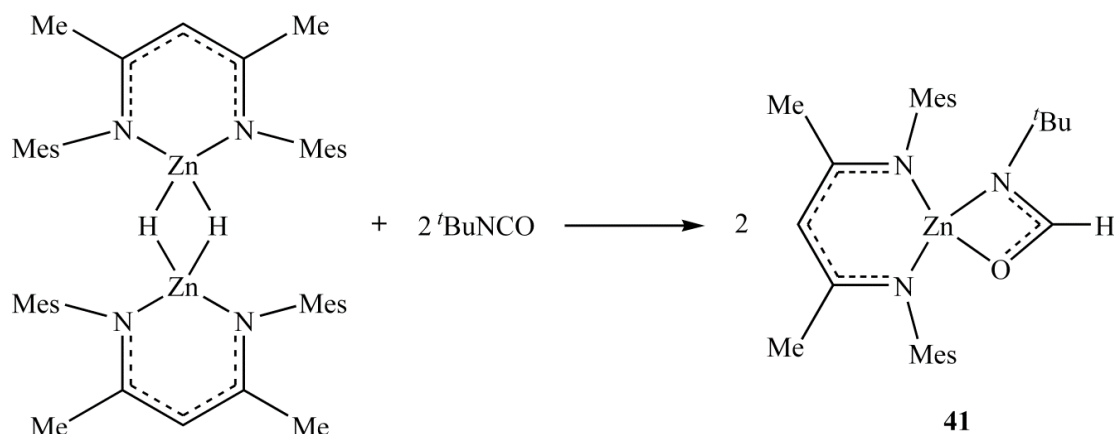
Abb. 3.57 Synthese und mögliche Struktur von MesnacnacZnC(NPh)<sub>2</sub>H, **40**.<sup>[158]</sup>

#### 3.4.2.1 Insertion von Isocyanaten

Neben Carbodiimiden insertieren auch Isocyanate in die Zn-C-Bindung wie bereits in Kapitel 3.2. erläutert wurde. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich Isocyanate, analog zu den Carbodiimiden, ebenfalls in die Zn-H-Bindung insertieren lassen. Wird **35** mit <sup>t</sup>BuNCO bei RT umgesetzt, entsteht das gewünschte Insertionsprodukt MesnacnacZnOC(N<sup>t</sup>Bu)H **41**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt wie erwartet kein Zn-H-Signal und stattdessen eine Verschiebung der Signale für den Liganden, dem Isocyanat und zusätzlich ein neues Signal bei 7.9 ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 25 °C). Dieses Signal ist vergleichbar mit dem terminalen C-H-Signal für [MesnacnacZnCO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub> bei 8.01 ppm, MesnacnacZnCH(<sup>i</sup>PrN)<sub>2</sub> bei 7.3 ppm und MesnacnacZnCH(PhN)<sub>2</sub> bei 7.84 ppm und weist damit eindeutig auf ein terminales H-Atom hin. Die charakteristische N=C=O-Absorptionsbande für das eingesetzte Isocyanat im IR-Spektrum bei 2245 cm<sup>-1</sup> (<sup>t</sup>BuNCO) ist nach 1545 cm<sup>-1</sup> (**41**) verschoben und liegt damit im gleichen Bereich wie es bereits für ähnliche Komplexe beobachtet wurde (1560 cm<sup>-1</sup> für (η<sup>5</sup>-Cp\*)TaH(η-OC(H)NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>2</sup>-CHPMe<sub>2</sub>)<sup>[160]</sup>, 1550 cm<sup>-1</sup> für (η<sup>5</sup>-Cp\*)TaH(η-OC(H)NMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>2</sup>-CHPMe<sub>2</sub>)<sup>[160]</sup>, 1552 cm<sup>-1</sup> in Nb(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Tms)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-OC(H)NPh)<sup>[161]</sup>).

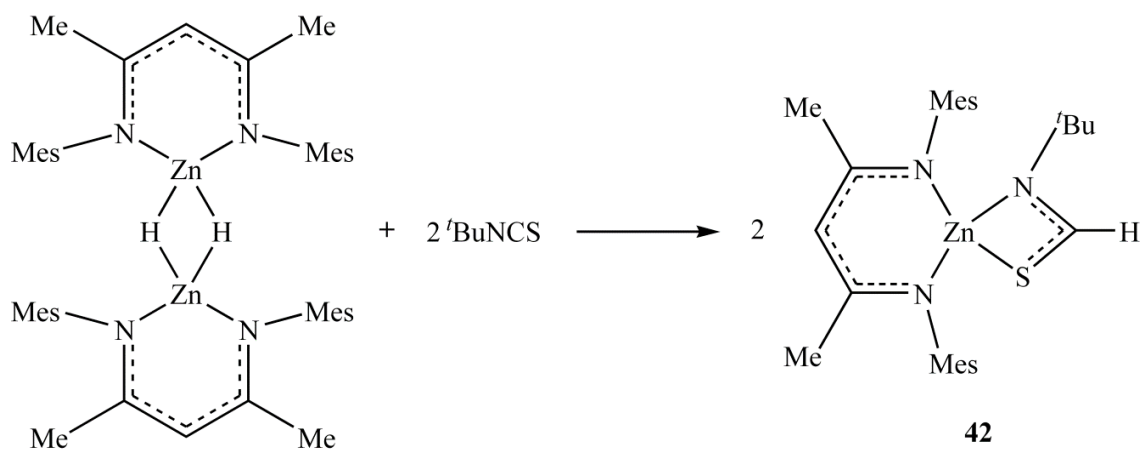


Abb. 3.58 Synthese und mögliche Struktur von MesnacnacZnCO(N<sup>t</sup>Bu)H **41**.

Geeignete Einkristalle zur Kristallstrukturanalyse konnten leider nicht isoliert werden. Eine Konnektivitätsbestimmung sowie eine ausführliche Diskussion der strukturellen Parameter konnte somit nicht durchgeführt werden.

### 3.4.2.2 Insertion von Isothiocyanaten

Wird <sup>t</sup>BuNCS bei RT mit **35** umgesetzt, so entsteht MesnacnacZnSC(H)N(<sup>t</sup>Bu), **42**, in quantitativer Ausbeute. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt erneut den Verlust des verbrückenden Wasserstoffatoms, sowie die erwarteten Signale für den Mesnacnac-Liganden und dem Isothiocyanat. Für das terminale H-Atom der HCSN-Gruppe erscheint das charakteristische Signal bei 8.40 ppm. Im IR-Spektrum erscheint die Bande der CSN-Gruppe bei 1550 cm<sup>-1</sup>. Vergleichbare Komplexe wie MesnacnacZnOCHN(<sup>t</sup>Bu) (1545 cm<sup>-1</sup>) zeigen ähnliche Werte für die NCO-Absorptionsbande.

Abb. 3.59 Synthese und mögliche Struktur von MesnacnacZnSC(N<sup>t</sup>Bu)H **37**.

Die Kristallqualität von **42** war zu schwach um eine angemessene Verfeinerung der Strukturdaten zu erlauben und damit eine ausführlich Diskussion der strukturellen Parameter durchzuführen. Auch eine Konnektivitätsbestimmung mittels der Kristallstrukturanalyse konnte nicht durchgeführt werden.

#### 3.4.3 Additionsreaktionen

[MesnacnacZn( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>, **35**, reagiert mit der starken Lewis-Base dmap unter Bildung des Lewis-Säure-Base-Adduktes MesnacnacZnH(dmap) **43**.

Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen eine Verschiebung der Signale für [MesnacnacZn( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> und der Base dmap. Mit Hilfe der sogenannten PGSE-Messung (Pulsed Gradient Spin Echo) wurde unterdessen ermittelt, ob **43** in Lösung als Monomer oder als basenfreies Dimer vorliegt.

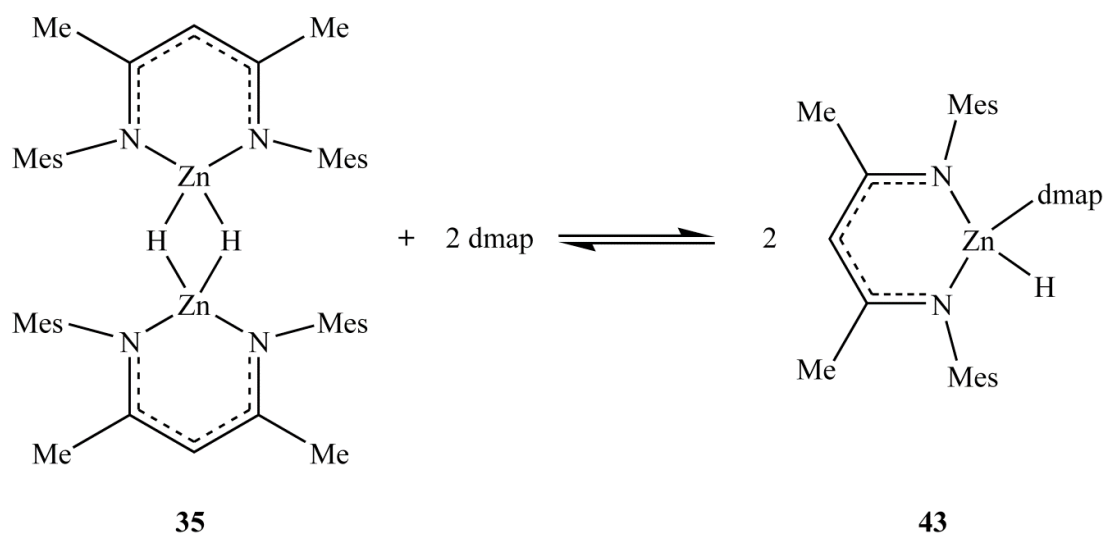


Abb. 3.60 Gleichgewicht zwischen **35** und **43**.

Der aus der gemessenen Diffusionskonstante errechnete hydrodynamische Radius der Verbindung beträgt 5.66 Å in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und 5.56 Å in Toluol-d<sub>8</sub>. Für vergleichbare monomere  $\beta$ -Diketiminatzinkhydridkomplexe, wie DippnacnacZnH und MesnacnacZnMe, wurden kleinere Werte von 5.20 Å bzw. 4.65 Å in Toluol-d<sub>8</sub> errechnet.<sup>[156,162]</sup> Der monomere Charakter von **43** kann in Lösung nicht eindeutig nachgewiesen werden. Neben der oben genannten Diffusionskonstante wurde eine zweite Diffusionskonstante gemessen mit einem zweiten hydrodynamischen Radius von 3.30 Å. Das Auftreten von zwei Diffusionskonstanten spricht für ein Gleichgewicht zwischen **43** und dem Dimer

[MesnacnacZn( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>, **35**, mit unkoordinierten dmap (Abb. 3.60). Zur Klärung wurde eine PGSE-Messung von reinem dmap in Toluol-d<sub>8</sub> durchgeführt, wobei hier ein Wert von 3.53 Å errechnet wurde. Die Differenz der Werte ist nicht sehr groß, was für das vermutete Gleichgewicht spricht. Durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnte nicht auf ein solches Gleichgewicht geschlossen werden, da nur ein Signalsatz erscheint. Der Austausch findet so schnell statt, dass dieser nicht im NMR detektiert werden kann.

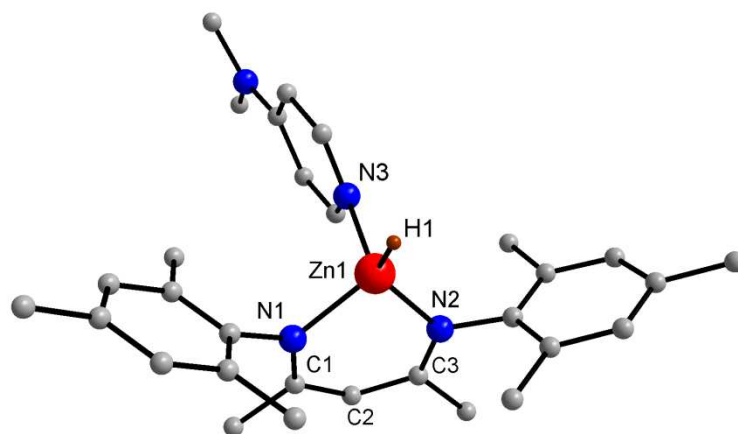


Abb. 3.61 Festkörperstruktur vom Additionsprodukt **43**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten von **43** bei RT aus Toluol isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit vier voneinander unabhängigen Molekülen in einer Elementarzelle. Tabelle 3.18 zeigt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindung **43**.

Tab. 3.18 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **38**.

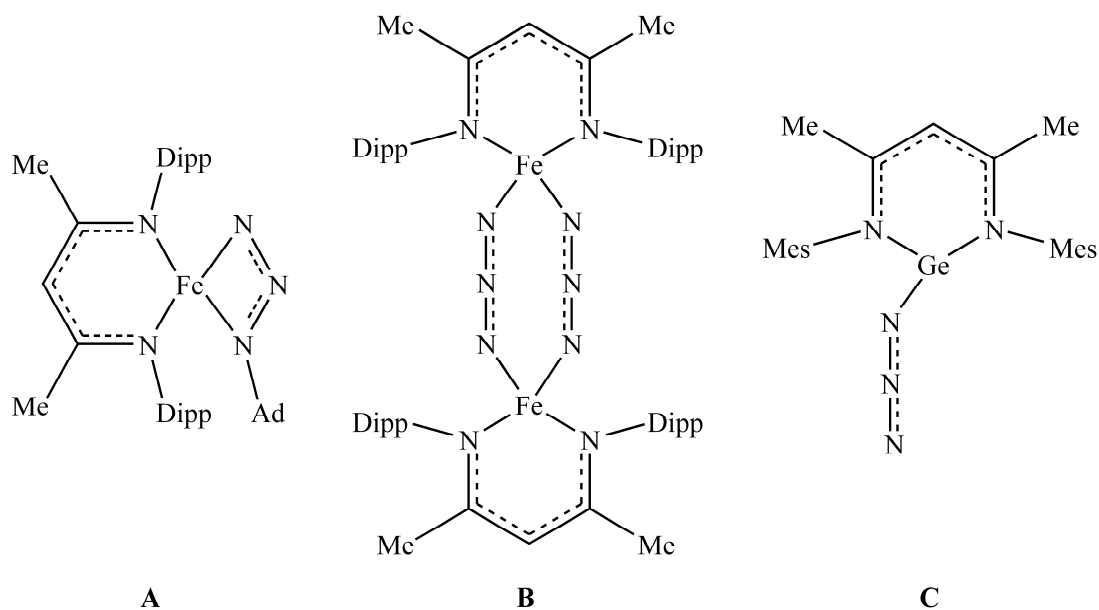
<b>43</b>			
Zn(1)-N(1)	2.018(1)	N(2)-C(3)	1.323(2)
Zn(1)-N(2)	2.012(1)	C(1)-C(2)	1.407(2)
Zn(1)-N(3)	2.097(1)	C(2)-C(3)	1.405(2)
N(1)-C(1)	1.320(2)		

Die Strukturanalyse zeigt eindeutig das Vorliegen des dmap-stabilisierten Monomers im Festkörper. Das Zn-Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Ligand koordiniert wie im Edukt **35** über seine N-Atome am Zink, wobei der Chelatwinkel von 94.58° einen für  $\beta$ -Diketiminatkomplexe typischen Wert annimmt. Die Zn-N-Bindungslängen sind im Vergleich zu **35** verlängert (**35**: 2.004(2), 2.005(2) Å; **43**: 2.018(1), 2.012(1) Å) und etwas asymmetrisch, was auf die Koordination des dmap-Moleküls zurückzuführen ist. Die Zn-N3-Bindungslänge (2.097(1) Å) ist entschieden kürzer als vergleichbare Addukte von

Organozinkverbindungen mit tetraedrischer Struktur, wie z. B.  $[\text{Cp}_2^*\text{Zn}_2\text{dmap}_2]$ , in dem Zn-N-Bindungslängen von 2.115(2) und 2.125(2) Å beobachtet wurden.<sup>[163]</sup> Die Bindungswinkel und -abstände innerhalb des Liganden ähneln den Werten von bereits publizierten Verbindungen. Die nahezu gleich langen C-N- (1.320(2), 1.323(2) Å) und C-C-Bindungslängen (1.407(2), 1.405(2) Å) liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung und weisen damit auf das für  $\beta$ -Diketimate typische delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem hin.

#### 3.4.4 Substitutionsreaktionen

Neben den bereits diskutierten Insertions- und Additionsreaktionen sollte  $[\text{MesnacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$ , **35**, auch bezüglich seiner Reaktivität gegenüber Substitutionsreaktionen untersucht werden. Erst kürzlich wurde von dem Substitutionsprodukt  $\text{MesnacnacZnSbTms}_2(\text{'BuPy})$  berichtet, welches durch Reaktion von **35** mit  $\text{SbTms}_3$  in Anwesenheit der starken Lewis-Base  $\text{'BuPy}$  bei RT unter Eliminierung von  $\text{TmsH}$  zugänglich ist.<sup>[162]</sup> Auch über die Substitution eines  $\beta$ -Diketimatemetallhydrids durch eine  $\text{N}_3$ -Gruppe wurde bereits für Metalle, wie Eisen, Chrom und Vanadium, berichtet.<sup>[164,165]</sup> Die Koordinationsmöglichkeiten wurden mittels Reaktionen von Organoaziden mit Übergangsmetallen ebenfalls schon diskutiert.<sup>[166,167]</sup> Die Umsetzung von  $\text{TmsN}_3$  mit **35** kann daher zu einem Insertions- oder Substitutionsprodukt führen. Neben der Umlagerung des H-Atoms vom Zink an ein N-Atom wäre ebenfalls denkbar, dass ausschließlich  $\text{N}_3$  koordiniert, während  $\text{TmsH}$  analog zur oben genannten Reaktion als Nebenprodukt entsteht. *Holland et al.* publizierten 2008 zwei  $\beta$ -Diketimateisenkomplexe, in denen die  $\text{N}_3$ -Gruppe zum Einen chelatisierend *side-on* gebunden (**A**) oder zum Anderen *end-to-end* (1,3) verbrückend gebunden (**B**) ist.<sup>[164]</sup> *Ayers et al.* berichteten 2001 über die *end-on* gebundenen Monomere  $\text{MesnacnacGeN}_3$  und  $\text{MesnacnacSnN}_3$ , die durch Reaktion von  $\text{L'MCl}$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{Sn}$ ) und  $\text{NaN}_3$  (**C**) synthetisiert wurden.<sup>[168]</sup> Aber auch eine *end-to-end* (1,1) Koordination der Azid-Gruppe am Metall wurde bereits beobachtet, allerdings nicht mit einem  $\beta$ -Diketimatest als Liganden sondern mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden.<sup>[167]</sup>

Abb. 3.62  $\beta$ -Diketiminatazido-Komplexe nach *Holland et al.*<sup>[164,168]</sup>

Die Umsetzung von **35** mit  $\text{TmsN}_3$  in THF bei RT und 1 h Rühren führte zum Substitutionsprodukt **44**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **44** zeigt weder eine Resonanz für die Tms-Gruppe, noch für die Zn-H-Einheit. Während der Reaktion konnte jedoch keine eindeutige Gasentwicklung beobachtet werden. Für die Reaktion des Eisenkomplexes  $[\text{DippnacnacFe}(\mu\text{-H})]_2$  mit  $\text{TmsN}_3$  konnte *Holland* ebenfalls keine Gasentwicklung beobachten. Durch eine  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung wurde zudem die Bildung von  $\text{TmsH}$  ausgeschlossen. Stattdessen wurde eine Resonanz bei -22 ppm beobachtet, die dem Hexamethyldisilan  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$  zugeordnet werden kann.<sup>[164]</sup> Von **44** wurde kein  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Aufgrund der fehlenden Gasentwicklung wird jedoch ein analoger Reaktionsverlauf angenommen. Im IR-Spektrum ist die antisymmetrische Valenzschwingung der  $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ -Absorptionsbande sehr intensitätsstark und in ihrer Lage und Intensität durch Substituenten wenig beeinflussbar als die symmetrische Valenzschwingung und die Deformationsschwingung. Diese charakteristische antisymmetrische Valenzschwingung der  $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ -Absorptionsbande ist für das eingesetzte  $\text{TmsN}_3$  bei  $2131\text{ cm}^{-1}$  nach  $2160$  bzw.  $2059\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Die Werte liegen im typischen Bereich für  $\text{N}_3$ -verbrückte Komplexe<sup>[169]</sup> und sind vergleichbar mit den Werten für die Azidokomplexe  $[\text{DippnacnacFe}(\mu\text{-N}_3)]_2$  ( $2129, 2081\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[164]</sup> und  $\text{MesnacnacMN}_3$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}; 2062, 2060\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[164,168]</sup>. Die symmetrische und die Deformationsschwingung werden von anderen Absorptionsbanden überlagert und können nicht eindeutig zugeordnet werden.

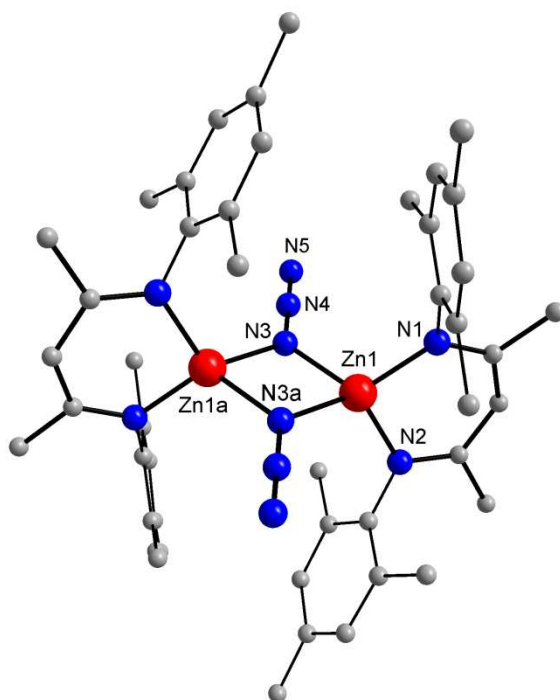


Abb. 3.63 Festkörperstruktur von **44**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Durch Umkristallisation konnten bei -30 °C aus Toluol Einkristalle von **44** isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der Elementarzelle. In Tabelle 3.19 sind wichtige Bindungslängen und -winkel von **44** gezeigt.

Tab. 3.19 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **39**.

<b>44</b>			
Zn1-N1	1.948(1)	C2-C3	1.408(2)
Zn1-N2	1.949(1)	N3-N4	1.211(1)
Zn1-N3a	2.026(1)	N4-N5	1.139(1)
Zn1-N3	2.065(1)	N1-Zn1-N2	99.49(4)
Zn1-Zn1a	3.105(2)	N3a-Zn1-N3	81.28(4)
N1-C1	1.334(1)	Zn1a-N3-Zn1	98.72(4)
N2-C3	1.328(1)	N5-N4-N3	179.3(1)
C1-C2	1.405(2)		

Im Festkörper liegt die Verbindung als zentrosymmetrischer dinuklearer Komplex vor, in dem der Zn-Zn-Abstand 3.1050(2) Å beträgt. Die Zn-Atome werden von zwei Azid-Gruppen über  $N_\alpha$  verknüpft. Im Gegensatz dazu ist die Azid-Gruppe in [DippnacnacFe( $\mu$ -N)]<sub>2</sub> *end-to-end* verbrückend am Eisen gebunden.<sup>[164]</sup> Die Zn-N-Bindungslängen unterscheiden sich um ca. 4 pm (Zn1-N3a: 2.026 Zn1-N3: 2.065 Å). Der Azid-Ligand ist

wie die meisten Azidoliganden<sup>[164,168]</sup> linear (N-N-N-Bindungswinkel von 179.3(1)°) und die N-N-Bindungslängen innerhalb der Azid-Gruppe (N3-N4 1.2117, N4-N5 1.139 Å) sind nicht perfekt delokalisiert, sondern zeigen einen Doppel- und Dreifachbindungscharakter (ber. NN-Doppelbindung: 1.26 Å, NN-Dreifachbindung: 1.10 Å)<sup>[68]</sup>. Dieser strukturelle Befund zeigt deutlich das Vorliegen eines kovalent gebundenen Azides an. Der Abstand vom Zink zu den Stickstoffen des Liganden ist fast identisch und liegt im typischen Bereich für  $\beta$ -Diketiminat (Zn1-N1 1.948, Zn1-N2 1.949 Å).

Die Untersuchungen von  $\beta$ -Diketiminatzinkkomplexen, vor allem der  $\beta$ -Diketiminatzinkhydridkomplex **35**, haben die vielseitige chemische Reaktivität gegenüber Additions-, Substitutions- und Insertionsreaktionen verdeutlicht und gezeigt, dass derartige Systeme für eine große Anzahl an Reaktionen zur Verfügung stehen.





## 4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Verlauf dieser Arbeit werden zahlreiche neue Zinkkomplexe unter Verwendung von  $N,N'$ - und  $N,O$ -chelatisierenden Liganden synthetisiert, strukturell charakterisiert und hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität untersucht. Amidinat-, Amidat- und  $\beta$ -Diketiminatzinkkomplexe sind hierbei nicht nur aus akademischer Sicht interessant, sondern darüber hinaus werden sie auch in der Polymerchemie auf einen potentiellen Einsatz als Katalysatoren sowie als Precursoren für materialwissenschaftliche Studien geprüft.

Durch die Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit Carbodiimiden  $\text{C}(\text{NR})_2$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Cy}, \text{Ph}$ ), die über einen sterisch anspruchsvollen Liganden verfügen, wurden mehrkernige Amidinatzinkkomplexe **1** - **8** synthetisiert und strukturell charakterisiert. Durch Änderung der Reaktionszeit und -temperatur ist es möglich den relativen Anteil eines gewünschten Produktes zu maximieren. Ein möglicher Mechanismus zur Bildung der mehrkernigen Komplexe wurde postuliert und durch Reaktion von **5** mit  $\text{ZnMe}_2$  belegt. Elektronenschiebende Gruppen am Stickstoffatom scheinen dabei die Bildung des symmetrischen Vierkernkomplexes  $\{\text{C}[\text{C}(\text{NR})_2\text{ZnMe}]_4\}$  zu begünstigen, wie die Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $\text{C}(\text{NPh})_2$  zeigt, in der **8** in nahezu quantitativer Ausbeute ohne die Bildung von Nebenprodukten, wie sie für andere Carbodiimide gefunden wurde, isoliert werden konnte.

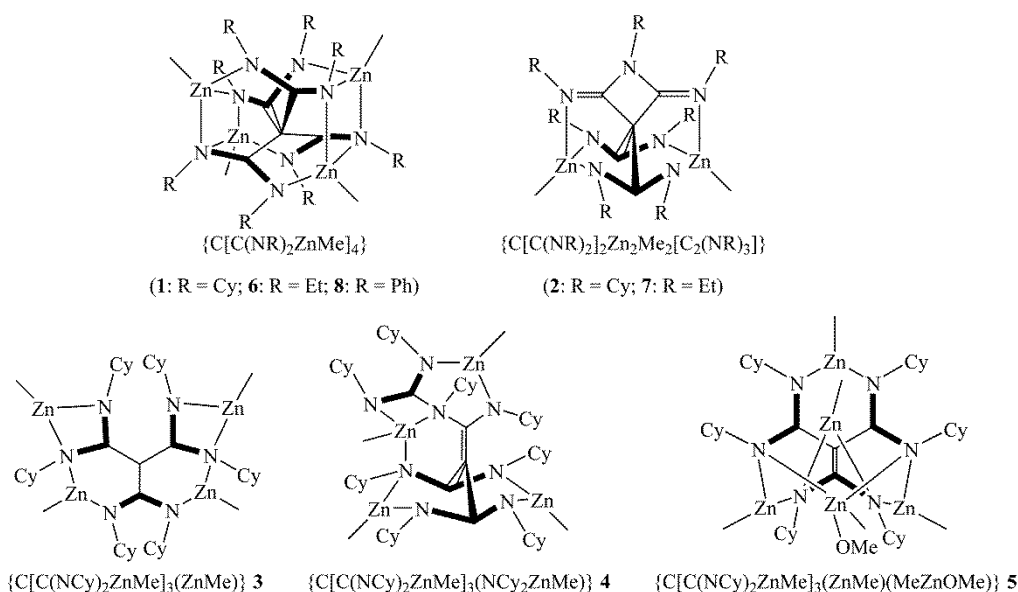


Abb. 4.1 Isolierte Produkte aus der Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $\text{C}(\text{NR})_2$ .  
Amidinateinheiten mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystemen sind hervorgehoben.

Mit Isocyanaten reagiert  $\text{ZnMe}_2$  dagegen unter Insertion in die Zn-Me-Bindung und Bildung eines heteroleptischen Amidatzinkkomplexes  $[\text{MeZnOC}(\text{Me})\text{NR}]_x$  (**9**:  $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ ,  $\text{X} = 4$ ; **10**:  $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ,  $\text{X} = 3$ ). Der Oligomerisationsgrad ist dabei abhängig vom sterischen Anspruch des am N-Atom gebundenen Restes. Es wurde keine CH-Aktivierung, wie bei der Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit Carbodiimiden, beobachtet. Die Umsetzung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NCO}$  mit  $\text{ZnMe}_2$  führte zu einem unerwarteten Komplex, **11**, dessen Festkörperstruktur leider nicht vollständig aufgeklärt werden konnte.

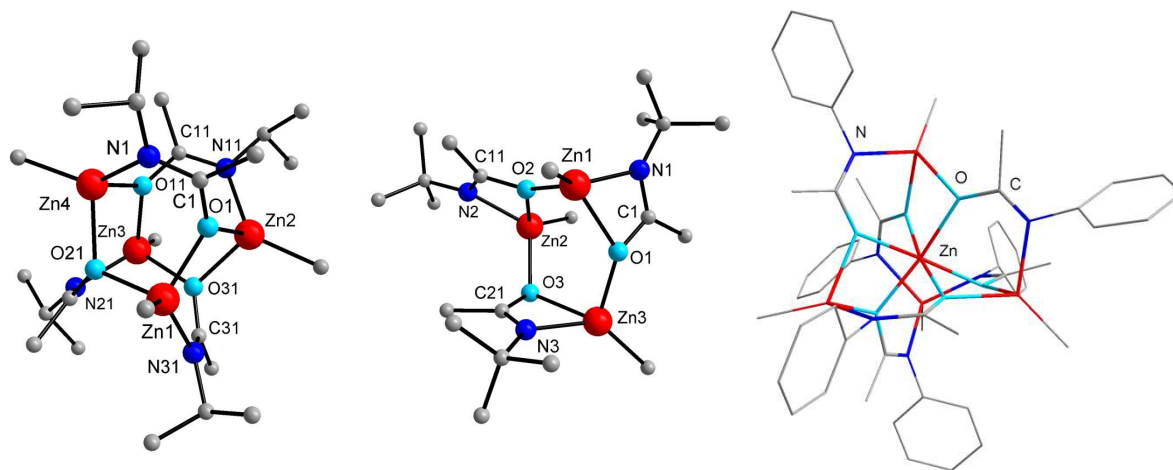


Abb. 4.2 Mehrkernige Amidatzinkkomplexe, **9** - **11**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Des Weiteren können heteroleptische Amidatzinkkomplexe  $[\text{RC}(\text{NR}')_2]\text{ZnMe}$  (**12**:  $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = {}^i\text{Pr}$ ; **18**:  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Dipp}$ ) und  $[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{ZnNTms}_2$ , **24**, in quantitativer Ausbeute durch Ligandenaustauschreaktionen zwischen  $\text{L}_2\text{Zn}$  und  $\text{ZnMe}_2$  oder durch die Methaneliminierungsreaktion zwischen  $\text{LH}$  und  $\text{ZnMe}_2$  bzw.  $\text{Zn}(\text{NTms}_2)_2$  synthetisiert werden. Die Kristallstrukturanalyse von  $[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{ZnMe}$ , **18**, zeigt, dass der Amidatligand hier im unerwarteten  $\eta^1\text{-N}, \eta^3\text{-Aryl}$ -Bindungsmodus statt im üblichen  $\text{N}, \text{N}'$ -chelatisierenden Bindungsmodus koordiniert. Diese Bindungsverhältnisse werden eher für große und weiche Metallzentren infolge des HSAB-Prinzips erwartet. Für Zink ist der Bindungsmodus verhältnismäßig ungewöhnlich. Mittels Substitutions-, Additions- und Insertionsreaktionen wurde die Reaktivität dieser Verbindungen untersucht. Die korrespondierenden Amidatzinkiodkomplexe (**14**, **15**, **16**, **20**) waren durch Substitutionsreaktionen ausgehend von  $\text{LZnMe}$  mit  $\text{I}_2$  zugänglich. Die Umsetzung von **12** mit  ${}^t\text{BuPy}$  führt zum Lewis-Säure-Base-Addukt **19**. Die Absättigung des Zink-Atoms durch die Base führt zur Umlagerung des Amidatliganden vom  $\eta^1\text{-N}, \eta^3\text{-Aryl}$ -Bindungsmodus zum typischen  $\text{N}, \text{N}'$ -chelatisierenden Bindungsmodus.

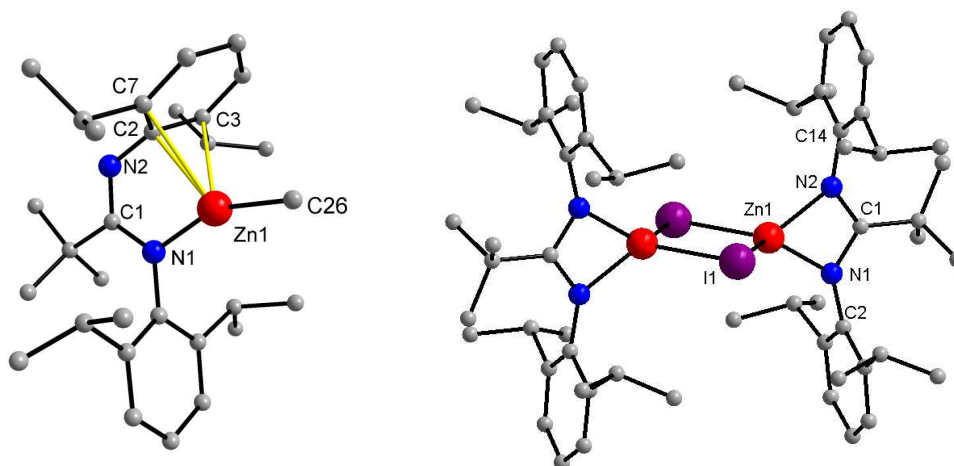


Abb. 4.3 Festkörperstruktur von  $[\text{tBuC(NDipp)}_2]\text{ZnMe}$ , **18**, und  $[\text{tBuC(NDipp)}_2]\text{ZnI}$ , **20**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Kationische Organozinkkomplexe sind wie ihre neutralen Pendanten im Hinblick auf den Einsatz in der Katalyse von großem Interesse. Ein kationischer Amidinatzinkkomplex sollte ausgehend von **18** und **20** synthetisiert werden. Die Umsetzung von **18** mit dem Protonierungsreagens  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  führte neben der gewünschten Protonierung der Methylgruppe zusätzlichen zur Protonierung der beiden, offenbar stark basischen, Stickstoffatome und damit zum zweifach protonierten Amidin **22**. Durch eine Salzmetathesereaktion von  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  mit  $[\text{tBuC(NDipp)}_2]\text{ZnI}$ , **20**, konnte die Verbindung **23** (Abb. 4.4) isoliert und strukturell charakterisiert werden. In diesem Komplex liegt allerdings kein „nackter“ kationischer Amidinatzinkkomplex vor, sondern ein Sulfonatkomplex, in dem die Sulfonatgruppe zwei Zn-Zentren miteinander verknüpft.

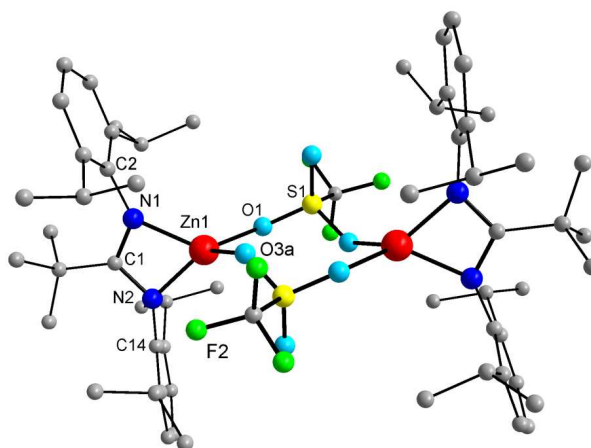


Abb. 4.4 Festkörperstruktur von **23**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Auch wenn die gewünschten kationischen Komplexe bislang nicht dargestellt werden konnten, zeigen die Umsetzungen ausgehend von  $\text{LZnMe}$  und  $\text{LZnI}$  dennoch, dass diese Komplexe potentielle Ausgangsverbindungen für die Darstellung kationischer Amidinatzinkkomplexe sein können.

Der Versuch, LZnI unter Bildung von Organozinkverbindungen mit einer Zn-Zn-Bindung zu reduzieren, blieb erfolglos. Umsetzungen mit Na, K,  $\text{KC}_8$  und Na-Naphthalin bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, -zeiten, und Lösungsmitteln führten ausschließlich zu elementarem Zink und undefinierbaren Produkten, was in unabhängigen Untersuchungen von Jones *et al.*<sup>[124]</sup> bestätigt wurde.

Die Reaktivität von Zinkalkylen gegenüber Heterokumulenen konnte durch weitere Insertionsreaktionen untersucht werden. Zinkocen,  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  reagiert mit zwei Äquivalenten Carbodiimid oder  $\text{CS}_2$  zu den entsprechenden homoleptischen Komplexen  $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NR})_2]_2\text{Zn}$  (**27**: R = Et; **28**: R = *i*Pr; **29**: R = Cy) und  $[\text{Cp}^*\text{CS}_2]_2\text{Zn}$  **32**.

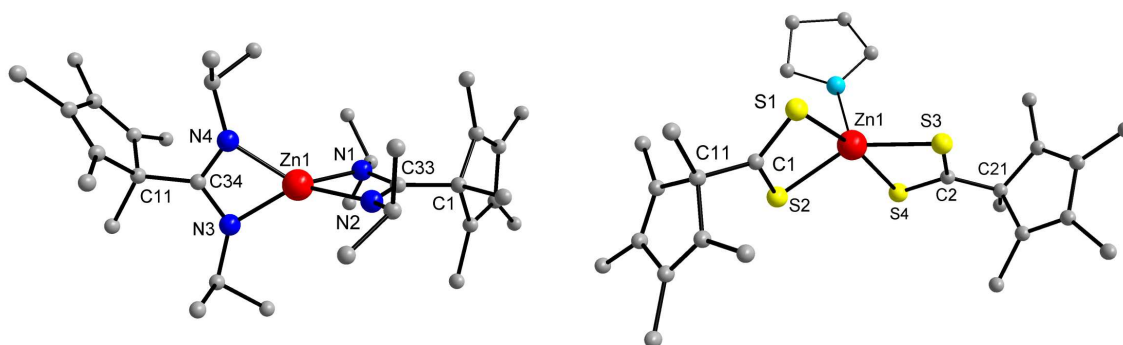


Abb. 4.5 Festkörperstrukturen von den Insertionsprodukten **28** und **32**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Interessanterweise führen geringe Mengen an Wasser bei der Umsetzung mit  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  mit  $\text{CS}_2$  bzw.  $\text{CO}_2$  zu Komplexen des Typs  $[\text{Zn}_4(\mu^2\text{-O})(\text{E}_2\text{CCp}^*)_6]$  (**30**: E = O; **31**: E = S). Durch die Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  konnte erstmals eine direkte Carboxylierung einer Zn-C-Bindung ohne Anwesenheit eines Transmetallierungsreagenz beobachtet werden.

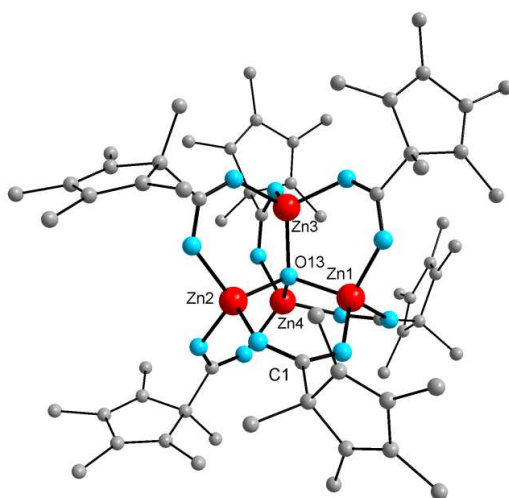


Abb. 4.6 Festkörperstruktur von  $[\text{Zn}_4(\mu^2\text{-O})(\text{O}_2\text{CCp}^*)_6]$ , **30**. H-Atome sind nicht dargestellt.

Die Reaktivität von  $\beta$ -Diketiminatzinkkomplexen sollte ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Ein kationischer  $\beta$ -Diketiminatzinkkomplex konnte nicht dargestellt werden, stattdessen wurde bei der Synthese von  $L'ZnCl$  mit  $AgPF_6$  der zweifach protonierte Ligand mit Hexafluorophosphatanion  $[PF_6]^-$  als Gegenion isoliert.

Durch Insertions-, Additions- und Substitutionsreaktionen wurde die Reaktivität von  $[MesnacnacZn(\mu-H)]_2$ , **35**, untersucht. Während Umsetzungen mit Carbodiimiden  $C(NR)_2$  (**36**:  $R = ^iPr$ ; **38**, **39**:  $R = Et$ ; **40**:  $R = Ph$ ),  $^tBuNCO$  (**41**) und  $^tBuNCS$  (**42**) zu den entsprechenden Insertionsprodukten führten, verläuft die Reaktion von **35** mit  $TmsN_3$  unter Substitution von  $TmsH$  zum zentrosymmetrischen Dimer  $[MesnacnacZnN_3]_2$  **44**. Zudem wurde gezeigt, dass  $L'ZnH$  gegenüber Lewis-Basen bereitwillig reagiert. Das Lewis-Säure-Base-Addukt  $MesnacnacZnH(dmap)$  **43** wurde hierbei isoliert und strukturell charakterisiert. Mittels der PGSE-Messung konnte gezeigt werden, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Edukt und dem Produkt vorliegt.

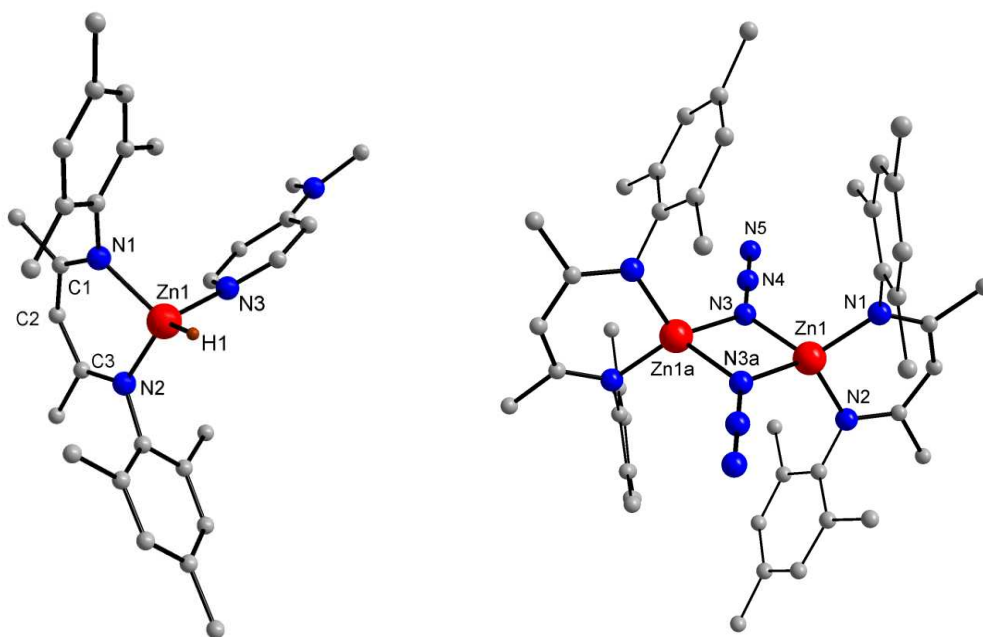


Abb. 4.7 Festkörperstruktur vom Additionsprodukt **43** von Substitutionsprodukt **44**. H-Atome sind nicht dargestellt.



## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen wurden aufgrund der hohen Reaktivität der metallorganischen Verbindungen gegenüber Hydrolyse und Oxidation in einer Argon-Atmosphäre unter Feuchtigkeit- und Sauerstoffausschluss mit der Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Getrocknet wurde das verwendete Argon (Fa. Air Liquide, Reinheitsgrad 5.0) zunächst durch Überleiten über Molekularsieb (4 Å), Sicapent ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit Feuchtigkeitsindikator) und zweimal über 60 °C warmen BTS-Katalysator. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entweder über Natrium-Kalium-Legierungen getrocknet, destilliert und vor Gebrauch entgast oder einer Lösemitteltrocknungsanlage (Firma MBraun, Garching) entnommen und ebenfalls vor Gebrauch entgast. Ausnahmen bildeten Cyclohexan, Chloroform und Dichlormethan, welche über  $\text{CaH}_2$  getrocknet, mittels Umlaufdestillation aufgefangen und vor Gebrauch sorgfältig entgast wurden. Deuterierte Lösemittel wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und sorgfältig entgast. Die Empfindlichkeit der Verbindungen setzte ein Ausheizen der Glasgeräte bei 140 °C, den Zusammenbau im heißen Zustand und anschließender Evakuierung bei  $10^{-3}$  mbar, voraus. Nach dem Abkühlen wurde mit Argon belüftet. Feststoffe wurden in der Glovebox (Firma MBraun, München) gelagert und portioniert. Flüssigkeiten wurden je nach Menge entweder mit Hilfe von Einwegspritzen oder durch Umdrücktechnik in die Apparaturen überführt.

### 5.2 Analysemethoden

#### 5.2.1 Kernresonanz-Spektroskopie

##### 5.2.1.1 NMR-Spektroskopie

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie<sup>[170-172]</sup> (engl. nuclear magnetic resonance, NMR) ist eine der wichtigsten analytischen Verfahren zur Untersuchung der Struktur in Lösung.

Die Grundlage für die magnetische Resonanz ist die Existenz des Kernspins, d.h. eines quantisierten internen Drehimpulses. Ein Atomkern besteht aus Neutronen und Protonen die jeweils einen Spin besitzen. Dabei setzt sich der Kernspin zusammen aus der Summe der Spins aller Protonen und aller Neutronen des Kerns und dem Gesamtbahndrehimpuls. Ist dieser Kernspin von Null verschieden, so besitzt der Kern ein magnetisches Moment  $\mu$ , für das gilt:

$$\mu = \gamma \cdot p = \gamma \cdot \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

$\mu$  = magnetisches Moment

$\gamma$  = gyromagnetisches Verhältnis

$p$  = Kernspin

$I$  = Spinquantenzahl

$h$  = Plancksche Konstante

Da die einfache Einstrahlung von Radiofrequenzen allerdings zur Anregung der Atome nicht ausreicht, wird zusätzlich ein äußeres Magnetfeld angelegt, in das die Kerne gebracht werden. Diese richten sich in Abhängigkeit von ihrem magnetischen Moment aus und es kommt zur Aufspaltung der Kernniveaus, den sogenannten Kern-Zeeman-Niveaus. Die Energie  $E$  der magnetischen Zustände wird wie folgt berechnet:

$$E = h \cdot \nu = \mu \cdot B_0 \quad (3)$$

$E$  = Energie

$h$  = Plancksche Konstante

$\nu$  = Resonanzfrequenz

$\mu$  = magnetisches Moment

$B_0$  = magnetische Flussdichte

Obwohl die Zeeman-Wechselwirkung die Grundlage der NMR-Spektroskopie bildet, können direkt aus ihr keine Informationen zur Strukturaufklärung erlangt werden. Diese



werden hingegen über die Wechselwirkungen der Kerne mit internen Feldern gewonnen. Für die NMR-Spektroskopie sind für qualitative Aussagen vor allem die chemische Verschiebung  $\delta$  und die Kopplung von Bedeutung, die charakteristisch für die chemische Umgebung der Atomkerne ist. Durch die Intensität der Signale können diese zudem auch quantifiziert werden.

Die chemische Verschiebung besitzt eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Veränderung der Umgebung der gemessenen Kerne und wird wie folgt definiert:

$$\delta[\text{ppm}] = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} 10^6 = \sigma_{\text{ref}} - \sigma \quad (4)$$

$\nu$  = Resonanzfrequenz

$\sigma$  = Abschirmungskonstante

$\nu_{\text{ref}}$  = Resonanzfrequenz einer  
Vergleichssubstanz

$\sigma_{\text{ref}}$  = Abschirmungskonstante einer  
Vergleichssubstanz

In der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wird für gewöhnlich Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind ansonsten deuterierte Lösungsmittel. Diese enthalten noch Restbestandteile an Protonen, wodurch sich in den Spektren nur schwache Störsignale ergeben, die dann direkt als Bezugssignal genutzt werden können, wodurch auf den Einsatz von TMS verzichtet werden kann.

Die für die Resonanzlage maßgebliche Abschirmungskonstante wird aus drei Teilbeträgen zusammengefasst.

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma' \quad (5)$$

$\sigma_{\text{dia}}$  gibt den Einfluss des induzierten Gegenfelds wieder. Kernnahe Elektronen schirmen z. B. mehr ab als kernferne Elektronen.  $\sigma_{\text{para}}$  wirkt der  $\sigma_{\text{dia}}$  entgegen, weil sie sich auf die Anregung von p-Elektronen im Magnetfeld bezieht.  $\sigma'$  bezieht sich auf den Einfluss von Nachbargruppen, welche zusätzlich das Feld am Kernort schwächen bzw. verstärken. Aufgrund der magnetischen Anisotropie, die bei fast allen chemischen Bindungen existiert, ist die Abschirmung der Kerne zusätzlich auch von der Geometrie der Verbindung abhängig. Während dieser Beitrag für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sehr gering ist, hat der Kreis- oder Ringstromeffekt insbesondere für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie eine große Bedeutung, da er in aromatischen Systemen für die niedrige Abschirmung der Protonen verantwortlich ist. Zuletzt nehmen auch Wasserstoff-Brückenbindungen und

Lösungsmittel-Effekte Einfluss auf die Lage der Resonanzen. Die gemessenen Resonanzen zeigen häufig eine Feinstruktur, die nach der Anzahl der Teilbanden in Singulett, Dublett, Triplett, usw. eingeteilt werden. Die Feinaufspaltung ist abhängig von der Wechselwirkung bzw. der Kopplung mit dem magnetischen Moment der benachbarten Kerne. Damit lässt sich durch die Kopplung auf die räumliche Nähe von Molekülfragmenten und auf die Stereochemie des Moleküls schließen. Die Größe der Kopplung wird durch die sogenannte Kopplungskonstante  $J$  (angegeben in Hertz [Hz]) beschrieben. Quantitative Aussagen können durch die Intensitäten eines Resonanzsignals getroffen werden. Der Vergleich der Intensitäten bzw. der Integrale, die die Fläche unter den Absorptionskurven wiedergeben, in einem Spektrum ergibt das Protonenverhältnis im Molekül. Das Integral wird dabei über einen internen Standard kalibriert, wobei die Voraussetzung erfüllt sein muss, dass die Signale nicht von anderen Signalen überlagert werden. Liegt ein externer Standard mit bekannter Konzentration im Spektrum mit vor, kann hierdurch auch auf die Konzentration des untersuchten Stoffes geschlossen werden. Die Verknüpfung aus chemischer Verschiebung, Feinaufspaltung der Signale und Integration erlaubt eine gute Identifizierung metallorganischer Verbindungen.

Ein NMR-Spektrometer besteht grundsätzlich aus einem Probenhalter, Magneten, Radiofrequenzsendern und -empfängern und der Computereinheit. Zur Messung bringt man die Probe zwischen die Magneten. Um eine horizontale Feldinhomogenität im Probenröhrchen zu vermeiden, rotiert das Röhrchen um die Längsachse. Die Anregung und der Empfang erfolgt mit den Sendern bzw. Empfängern. Bei der Spin-Invasion durch die Senderfrequenz wird in der Empfangsspule ein induziertes Magnetfeld erzeugt, das einen proportionalen Stromfluss erzeugt. Als gegenwärtig dominierende Methode wird das PFT-Spektrometer (Puls Fourier Transform) eingesetzt. Dabei bleibt das Hauptmagnetfeld statisch und die Kerne werden zeitlich aufeinanderfolgende Impulse des Radiofrequenzsignals ausgesetzt. Während der Zeit zwischen zwei Impulsen wird das Abklingensignal senkrecht zum angelegten Magnetfeld als Zeitdomäne detektiert (FID, Free Induction Decay). Die anschließende Fourier-Transformation sorgt für ein gewohntes Spektrum.

### 5.2.1.2 PGSE-Messungen

Eine Möglichkeit, den Diffusionskoeffizienten  $D$  von Molekülen zu ermitteln bietet die PGSE-Spektroskopie<sup>[170, 173]</sup> (engl. pulsed-gradient-spin-echo). Hier wird ein Spin-Echo mit einem gepulsten Magnetfeldgradienten kombiniert. Statt einem homogenen

Magnetfeld wird ein inhomogenes Magnetfeld erzeugt, wodurch ein Magnetfeld unterschiedlicher Stärke in Abhängigkeit ihrer Position innerhalb der Probe auf die Atomkerne wirkt. Die Bewegung der Moleküle wird dann relativ zum Magnetfeld gemessen.

Die Impulsfolge entspricht dem klassischen Spin-Echo-Experiment, wobei zusätzlich jeweils ein Feldgradient ( $G_1$  und  $G_2$ ) mit gleicher Phase, Amplitude  $G$  und Dauer  $\tau$  direkt nach dem  $90^\circ_x$ - und  $180^\circ_y$ -Impuls angelegt wird.

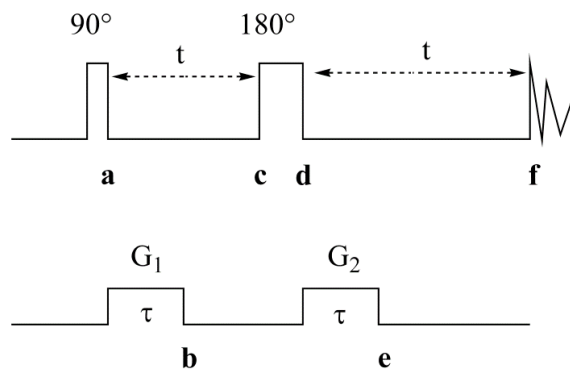


Abb. 5.1 Spin-Echo-Impulsfolge mit dem Gradienten  $G_1$  nach dem  $90^\circ_x$ -Impuls und  $G_2$  nach dem  $180^\circ_y$ -Impuls.<sup>[170]</sup>

Um den Vorgang näher zu erläutern, wird eine Scheibe  $n$  aus der gesamten Probe herausgegriffen und anhand von Vektordiagrammen vereinfacht dargestellt (Abb. 5.2).

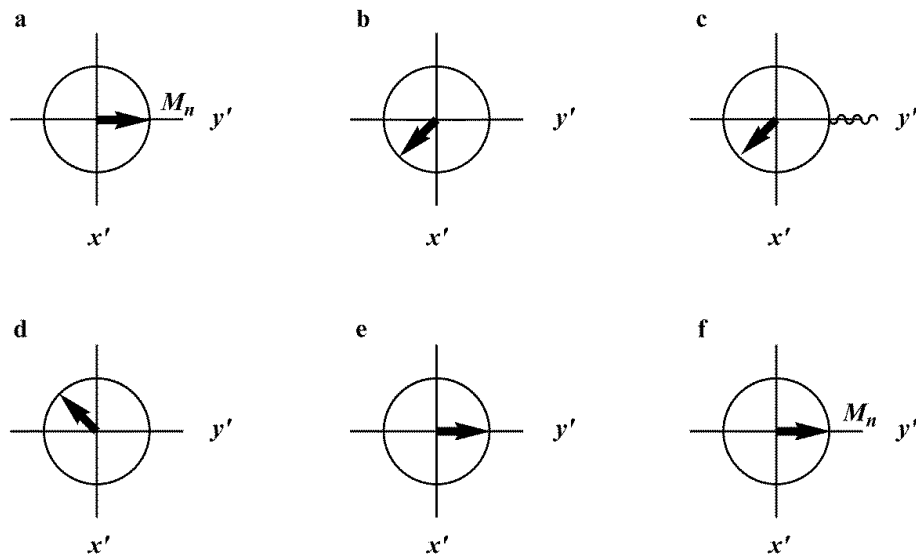


Abb. 5.2 Vektordiagramme zeigen die Entwicklung der Magnetisierung  $M$  von der Scheibe  $n$  zu den in Abb. 5.1 angegebenen Zeitpunkten **a - f**.

Der Magnetisierungsvektor  $M_n$  liegt nach dem  $90^\circ_x$ -Impuls in Richtung  $y'$  (**a**). Wirkt der Feldgradient  $G_1$  innerhalb der Zeit  $t$  auf die Kerne in der Scheibe 5, so verändert er die

Frequenz und die Kernspins präzisieren in der x-y-Ebene auseinander (b). Zwischen dem Ende des Gradientenfeldimpulses und dem Beginn des 180°-Impulses bleibt der Winkel gleich (c), da beide mit der gleichen Frequenz rotieren. Der 180°-Impuls spiegelt  $M_n$  an der y'-Achse (d). Der zweite Gradientenfeldimpuls ist gleich dem Ersten und verändert wieder die Frequenz, wodurch der Vektor wiederum in Richtung y' liegt (e). Die Magnetisierungsvektoren aller Scheiben müssen auf y' refokussiert werden, bevor die Datenaufnahme erfolgen kann (f).

Es wurde der vereinfachte Fall angenommen, dass die Moleküle während des Experiments in der Scheibe bleiben. Während Diffusion innerhalb der Scheibe keinen Einfluss hat, bewirkt die Diffusion senkrecht zur Scheibe eine Änderung der Frequenz und damit unterschiedliche Gradientenimpulse G. Die Refokussierung kann nicht mehr stattfinden und die Signalintensität (Echo) wird kleiner. Dieser Effekt wird zur Bestimmung der Diffusionskonstante ausgenutzt. Der Zusammenhang ist in der folgenden Gleichung wiedergegeben.

$$\ln \left( \frac{I}{I_0} \right) = -(\gamma\delta)^2 G^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) D \quad (6)$$

$I$  = Signalintensität

$G$  = Abschirmungskonstante

$I_0$  = Signalintensität ohne Gradientenimpuls

$\Delta$  = Diffusionswartezeit

$\gamma$  = gyromagnetisches Verhältnis

$D$  = Diffusionskonstante

$\delta$  = Dauer des Gradientenimpulses

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mittels einer PGSE-Messung die Diffusionskonstante bestimmt, um anschließend den hydrodynamischen Radius zu berechnen. Geht man näherungsweise von kugelförmigen Molekülen aus, so kann man mit Hilfe des Diffusionskonstanten und der Stokes-Einstein-Gleichung den hydrodynamischen Radius berechnen:

$$r_H = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (7)$$

$r_H$  = hydrodynamischer Radius

$\eta$  = Viskosität

$k$  = Boltzmann Konstante

$D$  = Diffusionskonstante

$T$  = Temperatur

### 5.2.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie<sup>[172, 174]</sup> beruht auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung, wobei sich die Rotations- und Schwingungsenergien von Molekülen ändern. IR-aktiv sind Rotationen und Schwingungen von Molekülen dabei nur, wenn sie ein permanentes Dipolmoment aufweisen bzw. während des Rotations- bzw. Schwingungsvorganges das Dipolmoment verändern.

Die Lage der Absorptionsbanden wird entweder über die Wellenlänge  $\lambda$  oder den häufig verwendeten reziproken Wert der Wellenlänge, die Wellenzahl  $\nu$ , definiert. Die Wellenzahl ist der Frequenz  $\tilde{\nu}$  der absorbierten Strahlung und damit auch der Energie  $\Delta E$  direkt proportional:

$$\Delta E = h \cdot \tilde{\nu} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \nu \quad (8)$$

$\Delta E$  = Energie

$c$  = Lichtgeschwindigkeit

$h$  = Plancksche Konstante

$\lambda$  = Wellenlänge

$\tilde{\nu}$  = Frequenz

$\nu$  = Wellenzahl

Der Spektralbereich in der klassischen IR-Spektroskopie erstreckt sich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$ . In diesem Bereich können durch die Lage der Absorptionsbanden vor allem Aussagen über das Vorhandensein bzw. die Abwesenheit von bestimmten funktionellen organischen Gruppen, wie z. B. Hydroxy- oder Aminogruppen, Mehrfachbindungen, aber auch anderer Strukturgruppen, getroffen werden.

Zur Beschreibung der Schwingungsvorgänge im Molekül kann man in erster Näherung von einem einfachen physikalischen Modell, welches dem harmonischen Oszillator entspricht, ausgehen. Hierbei sind die Atome als Massepunkte gedacht, die durch eine masselose elastische Feder zusammengehalten werden. Findet nun eine Auslenkung der Feder statt, und damit eine Schwingung der Massepunkte um den Gleichgewichtspunkt, so muss eine bestimmte Kraft aufgebracht werden um der Auslenkung entgegen zu wirken. Diese Kraft  $\vec{F}$  ist proportional zur Auslenkung  $\vec{r}$  (Hooke'sches Gesetz):

$$\vec{F} = -k \cdot \Delta\vec{r} \quad (9)$$

$\vec{F}$  = Kraft                       $k$  = Kraftkonstante                       $\vec{r}$  = Auslenkung

$k$  ist ein Maß für die Bindungsstärke zwischen zwei Atomen. Über einige physikalische Beziehungen kommt man dann zur Frequenz  $\tilde{\nu}$  der Schwingung:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}}} \quad (10)$$

$\tilde{\nu}$  = Frequenz     $m_2$  = Masse Atom 1

$k$  = Kraftkonstante                                       $m_2$  = Masse Atom 2

Demnach ist die Schwingungsfrequenz umso höher, je größer die Kraftkonstante ist bzw. je kleiner die schwingenden Atommassen sind.

Betrachtet man nun reale Moleküle, so wird schnell deutlich, dass das Modell des harmonischen Oszillators Molekülschwingungen nicht vollständig beschreibt. Moleküle können nicht unbegrenzt zusammengestaucht oder gedehnt werden. In der Praxis ist die Beschreibung eines Moleküls als anharmonischer Oszillator treffender.

Die Anzahl der Schwingungen eines Moleküls ist neben dem geometrischen Aufbau von der Anzahl der Atome abhängig. Dabei unterscheidet man die Valenzschwingung, bei der die Auslenkung in Richtung der Bindungsachse erfolgt, und die Deformationsschwingung, bei der sich durch die Auslenkung der Bindungswinkel ändert. Ein Molekül mit  $N$  Atomen hat für jedes Atom drei Freiheitsgrade. Drei entfallen auf Translationsbewegungen des Moleküls entlang der Raumachsen und drei weitere auf die Rotation um die drei Hauptträgheitsachsen. Damit ergibt sich eine Zahl der Schwingungen von  $n = 3N - 6$  bzw.  $n = 3N - 5$  für lineare Moleküle (nur zwei Rotationsfreiheitsgrade). Für  $H_2O$  als Bsp. für ein gewinkeltes Molekül ergeben sich damit 3 Schwingungen ( $n = 3 \cdot 3 - 6 = 3$ ): eine symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung und eine winkelerhaltende Deformationsschwingung (Abb. 5.3).

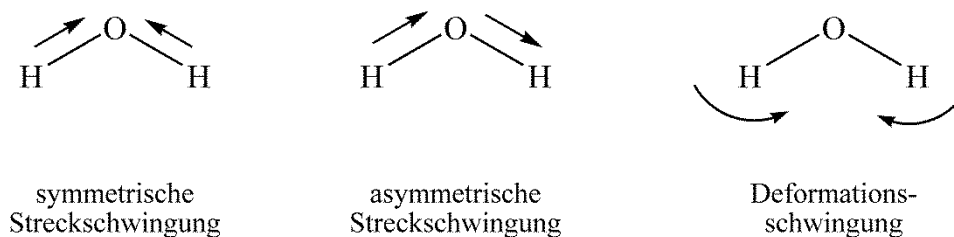


Abb. 5.3 Schwingungen des Wassermoleküls.

IR-Spektrometer unterscheidet man nach dem klassischen Spektrometer, bei dem das Gerät meist nach dem Zweistrahlprinzip arbeitet, und dem mittlerweile weitverbreiteten Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FT-IR). In beiden Typen emittiert eine IR-Lichtquelle Strahlung, wobei diese beim Durchgang durch die Probe in Abhängigkeit der Molekülschwingung in verschiedenen Frequenzen abgeschwächt und die Reststrahlung vom Detektor registriert und elektronisch umgewandelt wird. Da im Rahmen dieser Promotion mit einem FT-IR Spektrometer gearbeitet wurde, wird auch nur auf dieses im Folgenden kurz eingegangen. Während beim konventionellen IR-Spektrometer das Spektrum schrittweise aufgenommen wird, ist die Grundidee des FT-IR Spektrometers die simultane Erfassung des gesamten Spektralbereichs und setzt damit einen völlig anderen Aufbau voraus. Der Probenraum befindet sich direkt hinter dem Kernstück dieser Technik, dem sogenannte Michelson-Interferometer. Das Interferometer ist in der Lage, die polychromatische IR-Strahlung der Lichtquelle nicht als eine Funktion der Frequenz, sondern als Funktion der Zeit umzuwandeln. Nach Durchgang der modulierten Strahlung durch die Probe, wobei sie entsprechend den Schwingungen selektiv absorbiert wird, wird das Interferogramm durch eine mathematische Operation, der sogenannten Fourier-Transformation, in ein frequenzabhängiges gewohntes Banden-Spektrum zurück umgewandelt.

### 5.2.3 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[175]</sup> zählt aufgrund ihrer hohen Aussagekraft und Genauigkeit zu den wichtigsten analytischen Methoden. Der 1912 von *Laue* entdeckte Beugungseffekt begründet die Kristallstrukturanalyse. Die Strahlung ist von der Größenordnung der Gitterabstände abhängig und es kommt dadurch zu Interferenzerscheinungen. Die Röntgenstrahlung wird meist durch Röntgeneratoren mit unter Hochvakuum abgeschmolzenen Röntgenröhren erzeugt. Der Elektronenstrahl wird durch eine Hochspannung von der geheizten Kathode auf die Anode (Metallplatte) gelenkt. Hier wird die kinetische Energie der Elektronen in Strahlung umgesetzt. Elektronen werden aus der K-Schale herausgeschlagen und durch den Sprung eines Elektrons aus einer höheren Schale in die K-Lücke wird die charakteristische Röntgenstrahlung mit definierter Wellenlänge emittiert. Ein Diffraktometer nimmt schließlich die Reflexintensitäten auf, welche im Anschluss direkt verfeinert werden können. Dafür wird vorwiegend die mathematische Methode der kleinsten Fehlerquadrate heran gezogen, wodurch das Strukturmodell an die gemessenen Werte angepasst wird. Als Einschätzung, wie genau Modell und Experiment übereinstimmen wurde der R-Wert („Zuverlässigkeitsfaktor“) eingeführt. So entspricht ein Strukturmodell mit einem kleinen R-Wert dem realen Modell besser, als mit einem großen R-Wert. Berechnet wird der R-Wert aus der mittleren prozentualen Abweichung multipliziert mit 100.

Idealerweise wird die Beugung an einem Einkristall durchgeführt. Darüber hinaus ist auch die Beugung an kristallinen Pulvern möglich. Bei einem Einkristall handelt es sich um einen regelmäßig aufgebauten und in einem Stück gewachsenen Kristall. Dieser besteht aus Elementarzellen, welche die kleinste Einheit eines Kristallgitters bilden und durch die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , (die Beträge der Basisvektoren) und den drei zwischen den Basisvektoren aufspannten Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  beschrieben werden. Die Achsen der Elementarzelle schneiden Ebenen, die durch die Miller'schen Indizes  $h$ ,  $k$ ,  $l$  definiert werden. Parallel zur Ebene verläuft eine ganze Ebenenschar, jeweils mit gleichen Abständen  $d$  zueinander. Bei der Beugung der Strahlung entstehen Reflexe, die zu einem Röntgenbeugungsmuster führen und charakteristisch für den Kristall sind.



Die geometrische Bedingung für das Auftreten von Reflexion wird durch das Bragg'sche Gesetz beschrieben. Nur wenn das Gesetz erfüllt wird, tritt Reflexion auf.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (11)$$

$n = 1, 2, 3 \dots$  (Ordnung der Interferenz)  
 $\lambda$  = Wellenlänge

$d$  = Gitterabstand  
 $\theta$  = Winkel zwischen Röntgenstrahl  
und Gitterebene

Auf eine Netzebenenschar, deren Ebenen im gleichen Abstand parallel zueinander sind, trifft der Strahl unter dem Winkel  $\theta$ . Ein Interferenzmaximum wird nur dann beobachtet, wenn  $\theta$  ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  von  $\lambda$  ist. Die Richtung der gebeugten Röntgenstrahlen ist somit genau festgelegt.

Um die Lage der zu messenden Reflexe zu berechnen, wird das reziproke Gitter verwendet. Jede Netzebenenschar wird durch einen Punkt im reziproken Gitter ersetzt und stellt damit das Beugungsbild des Kristalls dar. Reziproke Gitterkonstanten werden in der Regel mit Sternchen \* gekennzeichnet. Neben der Symmetrie des Kristalls kann auch über die Lage und die Intensität der Reflexe Kenntniss gewonnen werden und damit Kristallsystem, Raumgruppe, Gitterkonstanten und schlussendlich die Struktur der Verbindung bestimmt werden.

### 5.3 Analytik

#### 5.3.1 NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem DMX 300 Spektrometer der Firma Bruker (300 MHz für  $^1\text{H}$ , 125 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) oder mit einem Bruker Avance 300 Spektrometer (500 MHz für  $^1\text{H}$ , 125 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm (parts per million) und die Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden auf die Verschiebung des jeweiligen Lösungsmittels referenziert:

Benzol- $\text{d}_6$	$^1\text{H} = 7.19$	$^{13}\text{C} = 128.0$
Toluol- $\text{d}_8$	$^1\text{H} = 2.03, 6.98, 7.00, 7.09$	$^{13}\text{C} = 20.4, 125.2, 128.0, 128.9, 137.5$
THF- $\text{d}_8$	$^1\text{H} = 1.73, 3.58$	$^{13}\text{C} = 25.2, 67.4$
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$^1\text{H} = 5.32$	$^{13}\text{C} = 53.8$

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden indirekt gegen Trichlorfluormethan ( $\delta(^{19}\text{F}) = 0.31$ ) referenziert. Zur Messung von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wird 85%ige Phosphorsäure als externer Standard eingesetzt.

Die Angaben zu den Multiplizitäten werden wie allgemein üblich abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal.

Die Pulsed-Gradient-Spin-Echo (PGSE) NMR Diffusionsstudien wurden auf einem Bruker DRX 500 Spektrometer mit einem Diff 30 Messkopf der Firma Bruker aufgenommen.

Die Auswertung der NMR Daten erfolgte mit Hilfe von WinNMR oder Topspin der Firma Bruker.

#### 5.3.2 IR-Spektren

IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 510P FT-IR Spektrometer (Nujolverreibung) oder mit einem Bruker Alpha FT-IR Spektrometer mit einer ATR Einheit aufgenommen. Zur Bearbeitung der Spektren wurde das Programm OPUS der Firma Bruker verwendet.

### 5.3.3 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen wurden auf einem Bruker D8 Kappa mit APEX2 Detektor oder auf einem Siemens SMART mit APEX2 Detektor durchgeführt. Mit Hilfe der Programme SHELXS-97<sup>[176]</sup> und SHELXL-97<sup>[177]</sup> konnten die Kristallstrukturen gelöst und anschließend verfeinert werden. Die Software Diamond 3.0 wurde zur geometrischen Berechnungen und Erstellung der Bilder verwendet.

### 5.3.4 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät der Firma Büchi, Flawil, Schweiz in verschlossenen Kapillaren gemessen und sind unkorrigiert.

### 5.3.5 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Universität Duisburg-Essen mit einem CHN-Analysator der Firma CEInstruments (Typ EA 1110) durchgeführt.

### 5.3.6 DFT-Rechnungen

Sämtliche Berechnungen wurden mit GAUSSIAN 03 durchgeführt. Durch eine komplette Energieoptimierung wurden die Molekülstruktur und die Energie über alle geometrischen Parameter auf dem b3lyp/svp-Niveau berechnet.<sup>[178]</sup>

### 5.4 Verwendete Chemikalien

Folgende kommerziell erworbene Chemikalien wurden unbehandelt eingesetzt, destilliert oder durch Sublimation aufgereinigt:

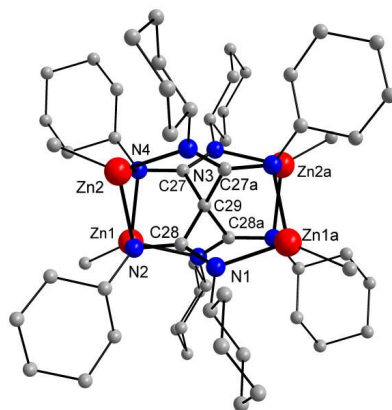
Di- <i>iso</i> -propylcarbodiimid	$C(N^iPr)_2$	Fa. Acros
Di-cyclohexylcarbodiimid	$C(NCy)_2$	Fa. Acros
Dimethylzink, 1.2 M in Toluol	$ZnMe_2$	Fa. Acros
Iod	$I_2$	Fa. Acros
HCl, 2 N in $Et_2O$	HCl	Fa. Sigma Aldrich
<i>iso</i> -Propylisocyanat	$^iPrNCO$	Fa. Sigma Aldrich
Kohlendioxid	$CO_2$	Fa. Air Liquide
Kohlenstoffdisulfid	$CS_2$	Fa. Acros
Methylolithium, 1.6 M in $Et_2O$	MeLi	Fa. Acros
Pentafluorophenylisocyanat,	$F_5C_6NCO$	Fa. Sigma Aldrich
<i>tert</i> -Butylisocyanat,	$^tBuNCO$	Fa. Sigma Aldrich
<i>tert</i> -Butyllithium, 1.7 M in <i>n</i> -Hexan	$^tBuLi$	Fa. Acros
<i>tert</i> -Butylpyridin	$^tBuPy$	Fa. Acros

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften, gegebenenfalls modifiziert, synthetisiert.

Bisamidinat-zink <sup>[103]</sup>	$[\text{'BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}$
Bis-[bis-(trimethylsilyl)amido]zink <sup>[179]</sup>	$\text{Zn}(\text{NTms}_2)_2$
Decamethylzincocen <sup>[180]</sup>	$\text{Cp}^*_2\text{Zn}$
Diethylcarbodiimid <sup>[181]</sup>	$\text{C}(\text{NEt})_2$
Dimethylzink <sup>[182]</sup>	$\text{Me}_2\text{Zn}$
Diphenylcarbodiimid <sup>[183]</sup>	$\text{C}(\text{NPh})_2$
Kaliumaminoboran <sup>[156]</sup>	$\text{KNH}(^i\text{Pr})\text{BH}_3$
Lithiumamidinate <sup>[17]</sup>	$\text{Li}[\text{RC}(\text{NR}')_2]$ ( $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Bu}; \text{R}' = ^i\text{Pr}, \text{Dipp}$ )
Perfluoriertes Alkoxyaluminatsalz <sup>[130]</sup>	$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$
Zinkdijodid <sup>[182]</sup>	$\text{ZnI}_2$

## 5.5 Synthese von mehrkernigen Amidinat- und Amidatzinkkomplexen

### 5.5.1 Darstellung von $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_4\}$ 1



#### Ansatz:

$C(NCy)_2$	1.03 g	(5 mmol)
$ZnMe_2$ (1.2 M in Toluol)	4.20 mL	(5 mmol)

#### Durchführung:

Aufgereinigtes  $C(NCy)_2$  und  $ZnMe_2$  werden in Toluol für 5 Tage bei 110 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 mL Cyclohexan aufgenommen. Nach 24 h bilden sich bei +4 °C farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 0.84 g (58 %, isolierte Kristalle)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

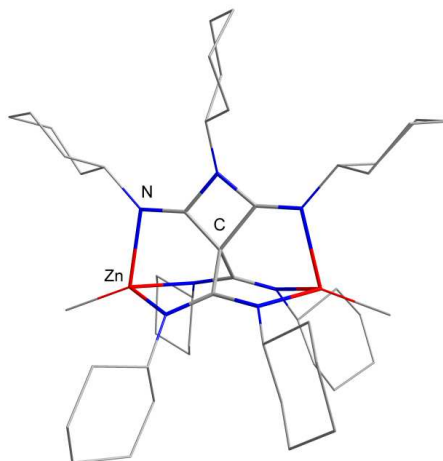
**Elementaranalyse:**  $C_{57}H_{100}N_8Zn_4$  (1158.95 g/mol): gefunden (berechnet): H, 8.7 (8.7); C, 59.2 (59.0); N, 9.6 (9.7) %.

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.14 (s, 3 H,  $ZnCH_3$ ), 1.19 - 1.24 (m, 6 H,  $CH_2$ ), 1.51 - 1.54 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.69 (m (br), 2 H,  $CH_2$ ), 1.85 (m (br), 8 H,  $CH_2$ ), 2.36 - 2.40 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 3.68 (tt,  $^3J_{H_{ax}H_{ax}} = 10.6$  Hz, 1H,  $H1_{ax}$ ), 4.01 (m, 1 H,  $H1_{ax}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.0 ( $\text{ZnCH}_3$ ), 26.1 (C3/C5), 27.2 (C4), 34.7 (C2/C6), 34.8 (C2/C6), 56.4 (N-C1), 170.6 (NCN).

IR (Nujol): = 2924, 2849, 2657, 1688, 1550, 1510, 1449, 1379, 1342, 1279, 1259, 1086, 1014, 957, 930, 891, 863, 795, 702, 678, 659, 515  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5.2 Darstellung von $\{\text{C}[\text{C}(\text{NCy})_2\text{ZnMe}]_2[\text{C}_2(\text{NCy})_3]\}$ 2



#### Ansatz:

$\text{C}(\text{NCy})_2$	2.06 g	(10 mmol)
$\text{ZnMe}_2$ (1.2 M in Toluol)	4.20 mL	(5 mmol)

#### Durchführung:

Aufgereinigtes  $\text{C}(\text{NCy})_2$  und  $\text{ZnMe}_2$  werden in Toluol für 5 Tage bei 110 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 mL Cyclohexan aufgenommen. Nach 24 h bilden sich bei +4 °C farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 0.61 g (27 %, isolierte Kristalle)

**Schmelzpunkt:** 118 °C

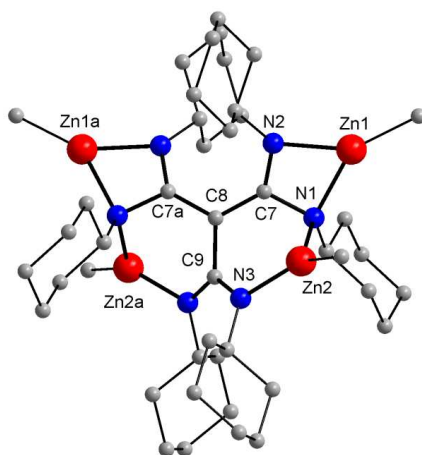
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{49}\text{H}_{83}\text{N}_7\text{Zn}_2$  (900.98 g/mol): gefunden (berechnet): H, 9.2 (9.3); C, 65.2 (65.3); N, 10.9 (10.9) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.13 (s, 6 H,  $\text{ZnCH}_3$ ), 0.79 (m, 3 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.05 - 1.21 (m, 7 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34 (m (br), 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48 - 1.74 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 - 2.05 (m (br), 28 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.18 - 2.21 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.43 (tt,  $^3J_{\text{H}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{ax}}} = 11.3$  Hz, 1 H,  $\text{H1}_{\text{ax}}$ ), 3.54 (tt,  $^3J_{\text{H}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{ax}}} = 10.8$  Hz,  $^3J_{\text{H}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{eq}}} = 3.8$  Hz, 2 H,  $\text{H1}_{\text{ax}}$ ), 3.96 (tt,  $^3J_{\text{H}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{ax}}} = 10.3$  Hz, 4 H,  $\text{H1}_{\text{ax}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = -3.9 ( $\text{ZnCH}_3$ ), 25.5 (Cy), 26.1 (Cy), 26.4 (Cy), 26.5 (Cy), 26.6 (Cy), 27.2 (Cy), 29.6 (Cy), 31.5 ( $\text{CC}_4$ ), 34.2 ( $\text{C2/C6}$ ), 36.0 ( $\text{C2/C6}$ ), 36.5 ( $\text{C2/C6}$ ), 57.0 (N-C1), 58.8 (N-C1), 155.5 (NCN), 160.0 (NCN).

**IR (Nujol):** = 2924, 2854, 1686, 1556, 1462, 1377, 1312, 1286, 1260, 1090, 1021, 889, 799, 722, 652, 512  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5.3 Darstellung von $\{\text{C}[\text{C}(\text{NCy})_2\text{ZnMe}]_3(\text{ZnMe})\} \mathbf{3}$



#### Ansatz:

$\text{C}(\text{NCy})_2$  1.03 g (5 mmol)

$\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol) 8.40 mL (10 mmol)

#### Durchführung:

Aufgereinigtes  $\text{C}(\text{NCy})_2$  und  $\text{ZnMe}_2$  werden in Toluol für 5 Tage bei 110 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 mL Cyclohexan aufgenommen. Nach 24 h bilden sich bei +4 °C farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 0.58 g (49 %, isolierte Kristalle)



**Schmelzpunkt:** 140 °C

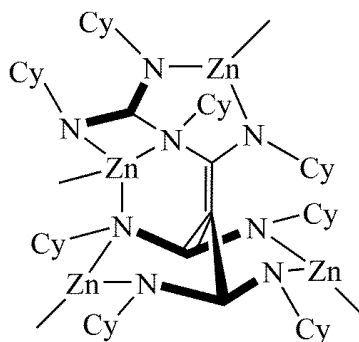
**Elementaranalyse:** C<sub>44</sub>H<sub>78</sub>N<sub>6</sub>Zn<sub>4</sub> (952.62 g/mol): gefunden (berechnet): H, 8.2 (8.3); C, 55.3 (55.5); N, 8.7 (8.8) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 0.03 (s, 3 H, ZnCH<sub>3</sub>), 1.02 - 1.11 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>ax</sub>H<sub>ax</sub></sub> = 13.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub></sub> = 3.7 Hz, 1 H, H4<sub>ax</sub>), 1.19 - 1.28 (m, 4 H, H(3/5)<sub>ax</sub>), 1.38 - 1.45 (m, 4 H, H(2/6)<sub>ax</sub>), 1.51 (d (br), 2 H, H4<sub>eq</sub>), 1.69 (d (br), 4 H, H(3/5)<sub>eq</sub>), 2.10 (d (br), 4 H, H(2/6)<sub>eq</sub>), 3.56 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>ax</sub>H<sub>ax</sub></sub> = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub></sub> = 3.5 Hz, 2 H, H1<sub>ax</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.4 (ZnCH<sub>3</sub>), 24.9 (Cy), 25.6 (Cy), 25.8 (Cy), 25.9 (Cy), 26.1 (Cy), 26.5 (Cy), 26.8 (Cy), 27.2 (Cy), 35.4 (Cy), 36.5 (Cy), 37.3 (Cy), 37.5 (Cy), 37.8 (Cy), 38.9 (Cy), 39.0 (Cy), 39.4 (Cy), 53.6 (Cy), 57.3 (Cy), 57.5 (Cy), 61.0 (Cy), 174.4 (NCN).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 2924, 2853, 1644, 1529, 1506, 1461, 1506, 1377, 1341, 1309, 1262, 1242, 1194, 1177, 1088, 1072, 1026, 976, 890, 841, 803, 723, 862, 652, 603, 564, 548 cm<sup>-1</sup>.

#### 5.5.4 Darstellung von {C[C(NCy)<sub>2</sub>ZnMe]<sub>3</sub>(NCy<sub>2</sub>ZnMe)} 4



**Ansatz:**

C(NCy) <sub>2</sub>	1.03 g	(5 mmol)
ZnMe <sub>2</sub> (1.2 M in Toluol)	4.20 mL	(5 mmol)

### Durchführung:

Aufgereinigtes C(NCy)<sub>2</sub> und ZnMe<sub>2</sub> werden in Toluol für 4 Tage bei 90 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 30 mL Cyclohexan aufgenommen. Nach 24 h bilden sich bei +4 °C farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 1.45 g (78 %, isolierte Kristalle)

**Schmelzpunkt:** 150 °C

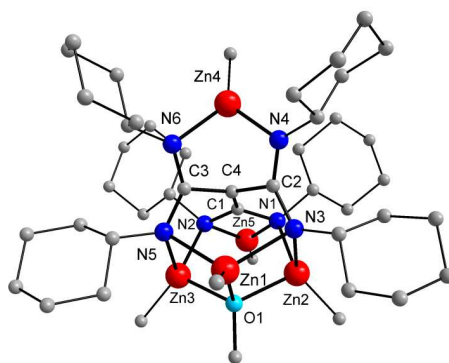
**Elementaranalyse:** C<sub>57</sub>H<sub>100</sub>N<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub> (1158.95 g/mol): gefunden (berechnet): H, 9.3 (8.7); C, 61.2 (59.1); N, 8.9 (9.7) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -0.08 (s, 3 H, ZnCH<sub>3</sub>), -0.06 (s, 3 H, ZnCH<sub>3</sub>), 0.02 (s, 3 H, ZnCH<sub>3</sub>), 0.08 (s, 3 H, ZnCH<sub>3</sub>), 1.01-1.15 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 1.16-1.37 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 1.42 - 1.45 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.46 - 1.55 (m, 14 H, CH<sub>2</sub>), 1.56 - 1.67 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.67 - 1.78 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.79 - 1.95 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 2.03 - 2.20 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 2.22 - 2.28 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.29 - 2.38 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.39 - 2.51 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.16 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>ax</sub>H<sub>ax</sub></sub> = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub></sub> = 3.4 Hz, 2 H, H1<sub>ax</sub>), 3.70 (tt, 1 H, H1<sub>ax</sub>), 3.71 (tt, 1 H, H1<sub>ax</sub>), 3.77 (1 H, H1<sub>ax</sub>), 3.83 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>ax</sub>H<sub>ax</sub></sub> = 10.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub></sub> = 3.8 Hz, 1 H, H1<sub>ax</sub>), 4.00 (1 H, H1<sub>ax</sub>), 4.22 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>ax</sub>H<sub>ax</sub></sub> = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub></sub> = 3.6 Hz, 1 H, H1<sub>ax</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -10.8 (ZnMe), -10.2 (ZnMe), -7.9 (ZnMe), -7.2 (ZnMe), 25.4 (Cy), 25.6 (Cy), 25.8 (Cy), 25.9 (Cy), 26.0 (Cy), 26.0 (Cy), 26.0 (Cy), 26.0 (Cy), 26.1 (Cy), 26.2 (Cy), 26.2 (Cy), 26.3 (Cy), 26.3 (Cy), 26.4 (Cy), 26.7 (Cy), 27.2 (Cy), 30.2 (Cy), 31.4 (Cy), 32.3 (Cy), 33.2 (Cy), 35.7 (Cy), 36.0 (Cy), 36.3 (Cy), 36.3 (Cy), 36.4 (Cy), 36.8 (Cy), 36.9 (Cy), 37.4 (Cy), 37.6 (Cy), 37.8 (Cy), 37.8 (Cy), 38.2 (Cy), 38.5 (Cy), 56.1 (Cy), 56.2 (Cy), 56.3 (Cy), 56.7 (Cy), 56.9 (Cy), 57.3 (Cy), 58.3 (Cy), 64.4 (Cy), 152.5 (NCN), 159.5 (NCN), 165.2 (NCN), 170.1 (NCN).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 2924, 2853, 1573, 1534, 1462, 1377, 1341, 1302, 1276, 1260, 1166, 1153, 1128, 1086, 1057, 1043, 1023, 974, 955, 890, 840, 799, 722, 705, 676, 661, 646, 561, 545, 529 cm<sup>-1</sup>.

### 5.5.5 Darstellung von $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_3(ZnMe)(MeZnOMe)\}$ **5**



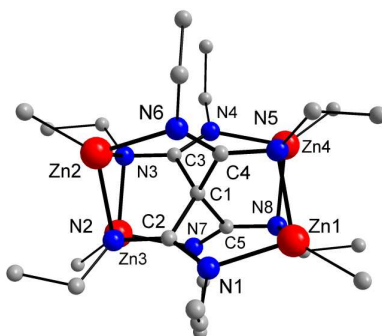
#### Ansatz:

$C(NCy)_2$	1.03 g	(5 mmol)
$ZnMe_2$ (1.2 M in Toluol)	4.20 mL	(5 mmol)

Komplex **5** wurde als Nebenprodukt (< 5 %) erhalten, wenn das Carbodiimid vor dem Gebrauch nicht aufgereinigt wurde. Es konnte keine größere Menge in reiner Form isoliert werden.

Die charakteristischen Signale erscheinen im  $^1H$ -NMR bei -0.37 (s, 3 H,  $ZnCH_3$ ) und bei 3.58 ppm (s, 3 H,  $ZnOCH_3$ ). Alle anderen Signale der Cy-Gruppen sind von den Verbindungen **1** - **4** überlagert.

### 5.5.6 Darstellung von $\{C[C(NEt)_2ZnMe]_4\}$ **6**



#### Ansatz:

$C(NEt)_2$	0.49 g	(5 mmol)
$ZnMe_2$	0.48 g	(5 mmol)

### Durchführung:

$\text{C}(\text{NEt})_2$  und  $\text{ZnMe}_2$  werden für 2 Tage bei 90 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wird in 30 mL Pentan suspendiert, filtriert und das Filtrat bei -30 °C gelagert. Nach 12 h werden farblose Kristalle isoliert.

**Ausbeute:** 0.51 g (56 %)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

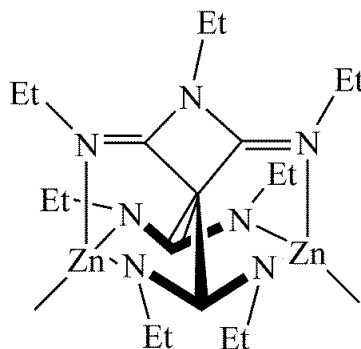
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{Zn}_4$  (726.23 g/mol): gefunden (berechnet): H, 7.2 (7.2); C, 41.3 (41.3); N, 15.3 (15.4) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = - 0.23 (s, 3 H,  $\text{ZnMe}$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.36 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.29 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.30 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = -14.3 ( $\text{ZnMe}$ ), 17.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.1 ( $\text{CH}_3$ ), 41.9 ( $\text{CH}_2$ ), 43.4 ( $\text{CH}_2$ ), 172.3 ( $\text{NCN}$ ).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2966, 2928, 2862, 2829, 583, 1548, 1478, 1446, 1377, 1329, 1296, 1263, 1133, 1102, 1040, 984, 901, 863, 818, 771, 669, 648, 524, 493, 434  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5.7 Darstellung von von $\{\text{C}[\text{C}(\text{NEt})_2\text{ZnMe}]_2[\text{C}_2(\text{NEt})_3]\}$ 7



### Ansatz:

$\text{C}(\text{NEt})_2$	0.98 g	(10 mmol)
$\text{ZnMe}_2$	0.48 g	(5 mmol)

**Durchführung:**

$\text{C}(\text{NEt})_2$  und  $\text{ZnMe}_2$  werden für 5 Tage bei 100 °C gerührt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.04 g (80 %)

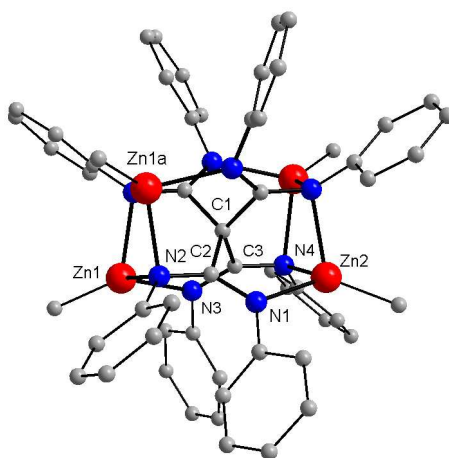
**Schmelzpunkt:** 118 °C

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{Zn}_2$  (522.35 g/mol): gefunden (berechnet): H, 8.1 (7.9); C, 48.6 (48.3); N, 18.2 (18.7) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = - 0.07 (s, 6 H,  $\text{ZnMe}$ ), 0.32 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.23 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.30 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.40 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.03 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.64 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = -14.8 ( $\text{ZnMe}$ ), 16.2 ( $\text{CH}_3$ ), 17.1 ( $\text{CH}_3$ ), 19.3 ( $\text{CH}_3$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 41.8 ( $\text{CH}_2$ ), 42.9 ( $\text{CH}_2$ ).

**IR:** = 2963, 2925, 2890, 2822, 1694, 1572, 1474, 1443, 1376, 1261, 1155, 1099, 1031, 967, 801, 637, 609, 518, 436  $\text{cm}^{-1}$ .

**5.5.8 Darstellung von  $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2\text{ZnMe}]_4\}$  8**

### Ansatz:

C(NPh) <sub>2</sub>	0.75 g	(5 mmol)
ZnMe <sub>2</sub>	0.48 g	(5 mmol)

### Durchführung:

Eine Lösung von C(NPh)<sub>2</sub> und ZnMe<sub>2</sub> in 30 mL Toluol wird für 2 Tage bei 90 °C gerührt. Nach 12 h bei -30 °C werden farblose Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 1.33 g (96 %)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

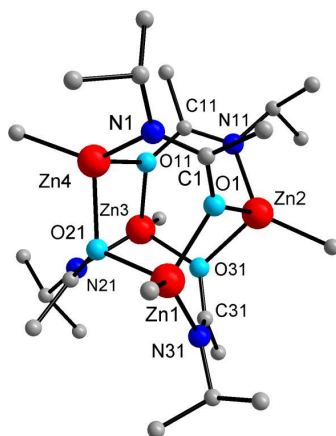
**Elementaranalyse:** C<sub>57</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub> (1110.58 g/mol): gefunden (berechnet): H, 4.6 (4.7); C, 61.6 (61.6); N, 10.1 (10.1) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -0.29 (s, 12 H, ZnMe), 6.56 - 7.15 (m, 40H, Ph).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -14.5 (ZnMe), 123.7 (Ph), 123.7 (Ph), 124.3 (Ph), 128.5 (Ph), 128.5 (Ph), 144.4 (Ph), 144.7 (Ph), 169.5 (s, NCN).

**IR:** = 3068, 3028, 2962, 2906, 2844, 1594, 1554, 1519 1485, 1449, 1330, 1259, 1071, 1021, 925, 797, 755, 728, 686, 595, 542, 512, 463, 417, 404 cm<sup>-1</sup>.

### 5.5.9 Darstellung von [MeZnOC(Me)N<sup>i</sup>Pr]<sub>4</sub> 9



**Ansatz:**

<i>i</i> PrNCO	0.43 g	(5 mmol)
ZnMe <sub>2</sub>	0.48 g	(5 mmol)

**Durchführung:**

Eine Lösung aus *iso*-Propylisocyanat und Dimethylzink in 20 mL Toluol wird für 3 Tage bei 80 °C gerührt. Die Lösung wird eingeeengt und bei -30 °C gelagert. Farblose Kristalle wurden nach 12 h isoliert.

**Ausbeute:** 0.86 g (95 %)

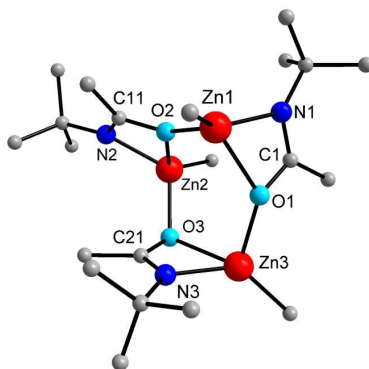
**Schmelzpunkt:** 184 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> (722.18 g/mol): gefunden (berechnet): H, 7.3 (7.3); C, 39.9 (39.9); N, 7.8 (7.8) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -0.36 (s, 12 H, ZnMe), 1.51 (d, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.71 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.18 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -12.3 (ZnMe), 20.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.0 (CH<sub>3</sub>), 50.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 175.2 (NCO).

**IR:** = 2968, 2929, 2894, 2871, 2825, 1577, 1452, 1423, 1381, 1365, 1334, 1172, 1126, 1034, 999, 829, 645, 616, 575, 556, 515 cm<sup>-1</sup>.

**5.5.10 Darstellung von [MeZnOC(Me)N<sup>t</sup>Bu]<sub>3</sub> 10**

## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

---

### Ansatz:

$t\text{BuNCO}$	0.49 g	(5 mmol)
$\text{ZnMe}_2$	0.48 g	(5 mmol)

### Durchführung:

Eine Lösung aus *tert*-Butylisocyanat und Dimethylzink in 20 mL Toluol wird für 3 Tage bei 80 °C gerührt. Die Lösung wird eingeeengt und bei -30 °C gelagert. Farblose Kristalle wurden nach 12 h isoliert.

**Ausbeute:** 0.89 g (91 %)

**Schmelzpunkt:** 188 °C

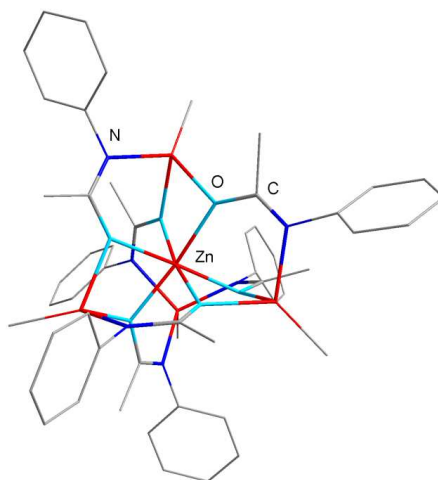
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_3\text{Zn}_3$  (583.71 g/mol): gefunden (berechnet): H, 7.8 (7.8); C, 43.1 (43.2); N, 7.1 (7.2) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = -0.26 (s, 3 H,  $\text{ZnMe}$ ), 1.08 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.89 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = -14.3 ( $\text{ZnCH}_3$ ), 20.5 ( $\text{CH}_3$ ), 30.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 50.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 173.6 (NCO).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2974, 2901, 2832, 1572, 1466, 1381, 1363, 1339, 1214, 1162, 1154, 1064, 1033, 999, 846, 788, 667, 615, 594, 573, 530, 489, 407  $\text{cm}^{-1}$ .



5.5.11 Darstellung von  $[\{\text{MeZn}\}_4\text{Zn}\{\text{OC}(\text{Me})\text{NC}_6\text{F}_5\}_6]_4$  11**Ansatz:**

$\text{C}_6\text{F}_5\text{NCO}$  1.07 g (5 mmol)

$\text{ZnMe}_2$  0.48 g (5 mmol)

**Durchführung:**

Eine Lösung aus Pentafluorophenylisocyanat und Dimethylzink in 20 mL Toluol wird für 3 Tage bei 80 °C gerührt. Die Suspension wird filtriert und der Rückstand aus einer Lösung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei -30 °C umkristallisiert. Farblose Kristalle wurden nach 12 h isoliert.

**Ausbeute:** 1.08 g (70 %)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{53}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{F}_{30}\text{O}_6\text{Zn}_5$  (1746.69 g/mol): gefunden (berechnet): H, 2.0 (1.9); C, 36.4 (36.4); N, 4.9 (4.8) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = -0.94 (s, 12 H,  $\text{ZnMe}$ ), 1.81 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.11 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.4 ( $\text{ZnCH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 137.1 (Ar-C), 140.5 (Ar-C), 141.9 (Ar-C), 145.2 (Ar-C), 182.3 (NCO).

## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

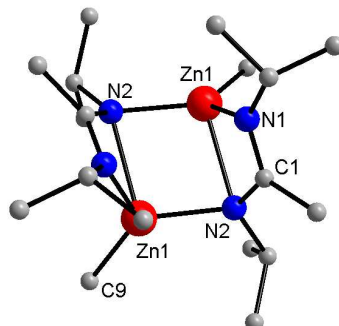
---

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = -147.1, -149.0, -162.8, -164.3, -165.6$ .

**IR:**  $\tilde{\nu} = 2963, 1573, 1504, 1410, 1259, 1085, 1020, 989, 88, 792, 712, 656, 539, 505, 399 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5.6 Synthese von Mono- und Bisamidinat-zinkkomplexen

### 5.6.1 Darstellung von $[\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}]_2$ 12



#### Ansatz:

$[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}$	1.86 g	(5 mmol)
$\text{ZnMe}_2$	0.48 g	(5 mmol)

#### Durchführung:

$\text{ZnMe}_2$  wird zu einer Lösung aus  $[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}$  in 20 mL Toluol gegeben und für 2 h gerührt. Die Lösung wird eingeeengt und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 24 h werden farblose Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 2.01 g (91 %)

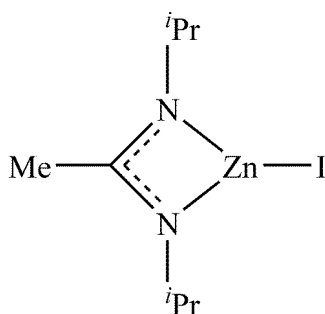
**Schmelzpunkt:**  $76\text{ }^\circ\text{C}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Zn}_2$  (443.28 g/mol): gefunden (berechnet): H, 9.2 (9.1); C, 49.0 (49.0); N, 12.5 (12.5) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.14$  (s, 3 H,  $\text{ZnCH}_3$ ), 1.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.53 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.23 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -8.6$  ( $\text{ZnCH}_3$ ), 14.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.5 ( $\text{CH}_3$ ), 48.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 171.0 (NCN).

**IR:** = 2961, 2930, 2896, 2867, 1555, 1509, 1452, 1377, 1361, 1342, 1314, 1287, 1259, 1172, 1135, 1122, 1011, 808, 640, 575, 520, 485,  $448\text{ cm}^{-1}$ .

5.6.2 Darstellung von  $[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnI}$  14**Ansatz:**

$\{[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnMe}\}_2$	2.21 g	(5 mmol)
$\text{I}_2$	1.27 g	(5 mmol)

**Durchführung:**

Zu einer Lösung von  $\{[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnMe}\}_2$  in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung aus Iod in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT gebracht und für weitere 12 h gerührt. Die Lösung wird eingeeengt und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 12 h kristallisierte die Verbindung in Form farbloser Kristalle aus.

**Ausbeute:** 1.58 g (95 %)

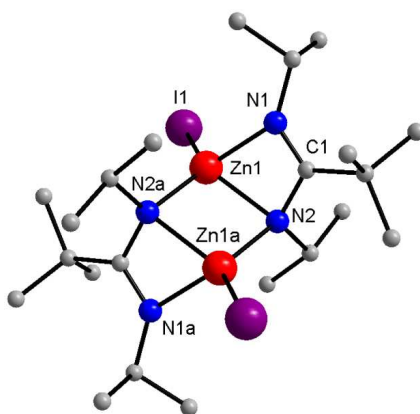
**Schmelzpunkt:**  $> 220\text{ }^\circ\text{C}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{IZn}$  (333.51 g/mol): gefunden (berechnet): H, 5.2 (5.1); C, 28.8 (28.8); N, 8.3 (8.4) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.14$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.40$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $3.23$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 15.3$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $25.0$  ( $\text{CCH}_3$ ),  $48.4$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $176.0$  (NCN).

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3058, 3029, 2963, 2123, 2103, 1649, 1622, 1584, 1544, 1484, 1439, 1320, 1296, 1201, 1168, 1155, 1097, 1070, 1025, 898, 826, 750, 687, 620, 598, 529, 513, 490\text{ cm}^{-1}$ .

5.6.3 Darstellung von  $\{[{}^t\text{BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnI}\}_2$  15**Ansatz:**

$\{[{}^t\text{BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnMe}\}_2$	1.32 g	(5 mmol)
$\text{I}_2$	1.27 g	(5 mmol)

**Durchführung:**

Iod wird in 10 mL Hexan gelöst und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  topfenweise zu einer Lösung aus  $\{[{}^t\text{BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnMe}\}_2$  in 30 mL Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT gebracht und für weitere 12 h gerührt. Die Lösung wird auf 10 mL eingengt und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 48 h werden farblose Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 1.60 g (85 %)

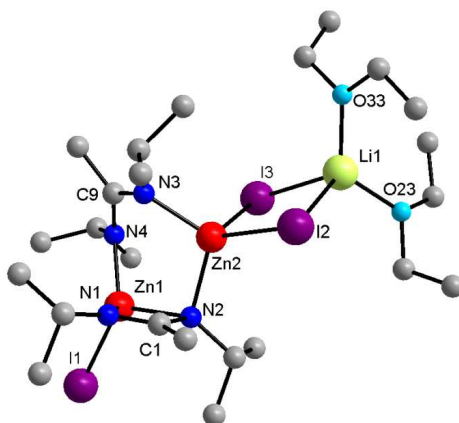
**Schmelzpunkt:**  $> 220\text{ }^\circ\text{C}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{I}_2\text{N}_2\text{Zn}$  (751.18 g/mol): gefunden (berechnet): H, 6.08 (6.17); C, 34.92 (35.18); N, 7.33 (7.46) %.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = \delta$  1.03 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.38 (s, 9 H, *t*-Bu), 4.24 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  27.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.6 ( $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 40.1 ( $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 46.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ).

**IR (Nujol):** = 2956, 2853, 2359, 1617, 1461, 1377, 1262, 1097, 861  $\text{cm}^{-1}$ .

5.6.4 Darstellung von  $[\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnI}]_2\text{LiI}(\text{OEt})_2$  16

$[\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnI}]_2\text{LiI}(\text{OEt})_2$  wurde als Nebenprodukt bei einer Synthese von  $[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnI}$  erhalten. Weniger als 5 % farbloser Kristalle konnten nach 24 h isoliert werden.

Zusätzlich wurde  $[\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnI}]_2\text{LiI}(\text{OEt})_2$  durch Reaktion von  $[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnI}$  mit einer äquimolaren Menge von LiI in  $\text{Et}_2\text{O}$  erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h in  $\text{Et}_2\text{O}$  refluxiert. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Das Reaktionsprodukt enthält zusätzlich Spuren vom homoleptischen Komplex  $[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}$ , was durch  $^1\text{H}$  NMR bewiesen wurde. Das erklärt auch die abweichenden Werte in der Elementaranalyse für  $[\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnI}]_2\text{LiI}(\text{OEt})_2$ .

**Schmelzpunkt:** 80 °C (Zersetzung)

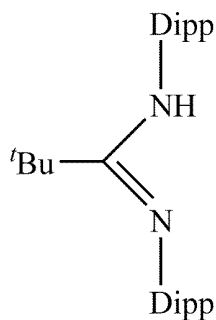
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{I}_3\text{LiO}_2\text{Zn}_2$  (949.09 g/mol): gefunden (berechnet): H, 5.3 (5.7); C, 29.1 (30.4); N, 5.3 (5.9) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.05 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.11 (t, 6 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.26 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.82 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.02 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.38 (q, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.38 (sept, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.76 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

Ein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht gemessen werden.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2962, 2926, 2890, 2869, 1605, 1496, 1455, 1378, 1362, 1319, 1260, 1174, 1121, 1089, 1060, 1010, 877, 793, 642, 602, 577, 516, 475  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.6.5 Darstellung von ${}^t\text{BuC}(\text{NHDipp})(\text{NDipp})$ 17



**Ansatz:**

$\text{Li}[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]$                       2.13 g                      (5 mmol)

**Durchführung:**

Eine Lösung von  $\text{Li}[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]$  in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird zu einer Lösung von 80 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  und 20 mL entgastem Wasser gegeben und für 30 Minuten gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert (3 x 50 mL). Die vereinten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das klare Filtrat bis zur Trockne eingeeengt. Das Produkt wird als farbloses Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 1.83 g (87 %)

**Schmelzpunkt:** 138 °C

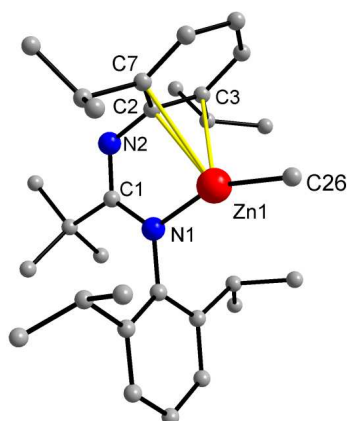
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{N}_2$  (420.68 g/mol): gefunden (berechnet): H, 10.3 (10.5); C, 83.0 (82.8); N, 6.7 (6.7) %.

**${}^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz, Toluol- $d_8$ , -70 °C):  $\delta$  = 0.81 (d,  ${}^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.24 (d,  ${}^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.27 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.35 (d,  ${}^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.38 (d,  ${}^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.25 (sept, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.45 (sept,  ${}^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.40 (s, 1H, NH), 6.89 - 7.21 (m, 6 H, ArH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, -70 °C): δ = 21.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 136.4 (Ar-C), 138.5 (Ar-C), 144.8 (Ar-C), 147.9 (Ar-C), 159.1 (NCN).

**IR:** = 3337 (N-H), 3064, 2959, 2867, 2166, 1656, 1610, 1584, 1457, 1432, 1321, 1255, 1211, 1097, 799, 755, 724  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.6.6 Darstellung von $[^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{ZnMe}$ 18



**Ansatz:**

$$^t\text{BuC}(\text{NHDipp})(\text{NDipp}) \quad 2.10 \text{ g} \quad (5 \text{ mmol})$$

ZnMe<sub>2</sub>                      0.48 g                      (5 mmol)

### Durchführung:

ZnMe<sub>2</sub> wird zu einer Lösung aus <sup>t</sup>BuC(NHDipp)(NDipp) in 20 mL Toluol gegeben und für 2 h gerührt. Die Lösung wird eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach 24 h werden farblose Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 2.38 g (95 %)

**Schmelzpunkt:** 143 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>Zn (500.06 g/mol): gefunden (berechnet): H, 9.3 (9.3); C, 72.5 (72.1); N, 5.6 (5.6) %.

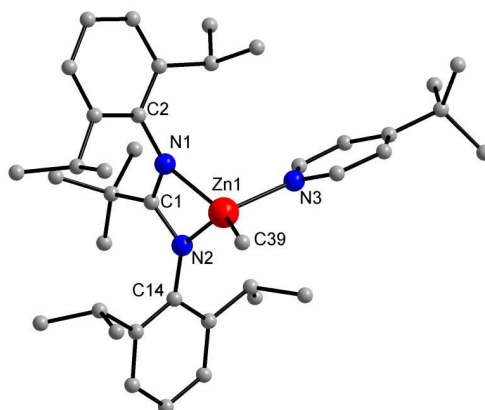


**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = -1.06 (s, 3 H,  $\text{ZnCH}_3$ ), 1.04 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.27 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.28 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.33 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.38 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.24 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.58 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.97 - 7.27 (m, 6 H, ArH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.4 ( $\text{ZnCH}_3$ ), 21.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.2 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 41.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 123.4 (Ar-C), 125.4 (Ar-C), 126.1 (Ar-C), 128.1 (Ar-C), 168.1 (NCN).

**IR:** = 3027, 2961, 1534, 1495, 1459, 1435, 1081, 1030, 726, 693, 463  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.6.7 Darstellung von [ $^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2$ ] $\text{ZnMe}(^t\text{BuPy})$ 19



#### Ansatz:

$[^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{ZnMe}$	2.50 g	(5 mmol)
$^t\text{Butylpyridin}$	0.63 g	(5 mmol)

#### Durchführung:

$^t\text{Butylpyridin}$  wird tropfenweise zu einer Lösung aus  $[^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{ZnMe}$  in 20 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird für 2 h gerührt, eingengt und bei -30 °C gelagert. Farblose Kristalle werden nach 24 h isoliert.

**Ausbeute:** 2.86 g (90 %)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

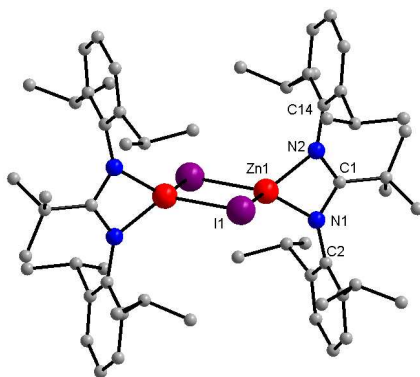
**Elementaranalyse:** C<sub>39</sub>H<sub>59</sub>N<sub>3</sub>Zn (635.26 g/mol): gefunden (berechnet): H, 9.2 (9.4); C, 73.2 (73.7); N, 6.5 (6.6) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -1.06 (ZnCH<sub>3</sub>), 0.98 (s, 9 H, *t*BuPy), 1.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.12 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.87 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.82 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.8 Hz, 2 H, *t*BuPy), 7.00 (t, 4 H, Ar-H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8, 4 H, Ar-H), 8.60 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.8 Hz, 2 H, *t*BuPy).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.1 (ZnCH<sub>3</sub>), 21.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 120.4 (Ar-C), 123.1 (Ar-C), 139.0 (Ar-C), 149.9 (Ar-C).

**IR:** = 2963, 2866, 1614, 1432, 1404, 1360, 1304, 1275, 1262, 1240, 1211, 1172, 1095, 1075, 1019, 973, 830, 802, 759, 727, 655, 632, 572, 521, 428 cm<sup>-1</sup>.

### 5.6.8 Darstellung von {[*t*BuC(NDipp)<sub>2</sub>]Zn(μ-I)}<sub>2</sub> 20



**Ansatz:**

[ <i>t</i> BuC(NDipp) <sub>2</sub> ]ZnMe	2.50 g	(5 mmol)
I <sub>2</sub>	1.27 g	(5 mmol)

**Durchführung:**

Eine Lösung aus  $I_2$  in 20 mL Toluol wird bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  topfenweise zu einer Lösung aus  $[^t\text{BuC(NDipp)}_2]\text{ZnMe}$  in 20 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird auf RT gebracht, weitere 12 h gerührt, filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation des resultierenden Feststoffes aus Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert nach 24 h farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 5.45 g (89 %)

**Schmelzpunkt:**  $> 220\text{ }^{\circ}\text{C}$

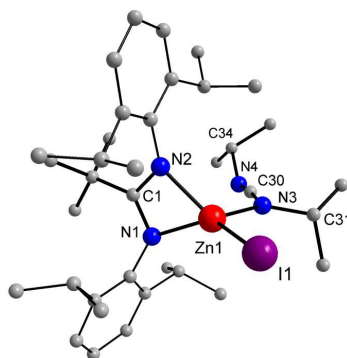
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{Zn}_2$  (1223.85 g/mol) gefunden (berechnet): H, 7.2 (7.1); C, 57.0 (56.9); N, 4.5 (4.6) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 0.95$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.62 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.01-7.19 (m, 6 H, Ar-H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 23.0$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 41.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 123.9 (Ar-C), 125.0 (Ar-C), 129.0 (Ar-C), 129.7 (Ar-C).

**IR:** = 2957, 2924, 2865, 1617, 1491, 1462, 1438, 1363, 1310, 1254, 1235, 1211, 1178, 1098, 1053, 1030, 975, 932, 800, 755, 706, 431,  $410\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.6.9 Darstellung von $[^t\text{BuC(NDipp)}_2]\text{ZnI}[\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ 21



## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

---

### Ansatz:

$\{[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Zn}(\mu\text{-I})\}_2$	6.12 g	(5 mmol)
$\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$	1.26 g	(10 mmol)

### Durchführung:

Zu einer Lösung aus  $\{[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Zn}(\mu\text{-I})\}_2$  in 10 mL Toluol werden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zwei Äquivalente Carbodiimid gespritzt. Das Reaktionsgemisch wird auf RT gebracht und für 2 h gerührt. Nach dem Einengen kristallisierte das Produkt nach 12 h bei  $+4\text{ }^\circ\text{C}$  aus.

**Ausbeute:** 7.23 g (98 %)

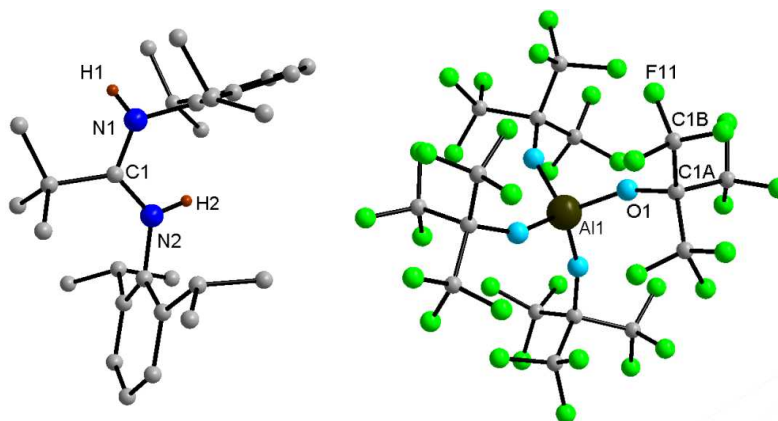
**Schmelzpunkt:**  $> 220\text{ }^\circ\text{C}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{IN}_4\text{Zn}$  (738.13 g/mol) gefunden (berechnet): H, 7.8 (7.8); C, 58.6 (58.6); N, 7.6 (7.6) %.

**${}^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.93$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $0.97$  (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , 12 H  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.31$  (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.34$  (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.49$  (sept,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.75$  (sept,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $7.07$  (s (br), 6 H, Ar-H).

**${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 21.4$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $22.7$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $24.3$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $25.6$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $28.7$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $29.9$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $43.9$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $123.0$  (Ar-C),  $147.7$  (NCN),  $158.6$  (NCN).

**IR:**  $\tilde{\nu} = 2967, 2866, 2139, 1487, 1445, 1432, 1399, 1366, 1300, 1254, 1240, 1212, 1176, 1165, 1131, 1105, 1058, 1044, 962, 934, 916, 896, 803, 763, 729, 715, 639, 579, 463, 433, 408\text{ cm}^{-1}$ .

5.6.10 Darstellung von [<sup>t</sup>BuC{N(H)Dipp}<sub>2</sub>][Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] 22**Ansatz:**

[<sup>t</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]ZnMe            0.50 g            (1 mmol)

[H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]    3.28 g            (3 mmol)

**Durchführung:**

Eine Lösung aus [H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] in 10 mL Dichlormethan wird bei -50 °C topfenweise zu einer Lösung aus [<sup>t</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]ZnMe in 10 mL Dichlormethan gegeben. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei -50 °C und anschließend 1 h bei RT gerührt. Nach Einengen und Lagerung bei -30 °C können nach 48 h farblose Kristalle erhalten werden.

**Ausbeute:** 0.83 g (80 %)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>45</sub>H<sub>45</sub>AlF<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (1388.81 g/mol): gefunden (berechnet): H, 3.1 (3.2); C, 38.1 (38.1); N, 3.9 (4.0) %.

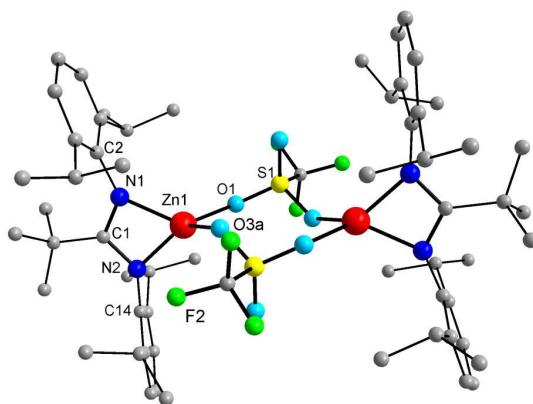
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 1.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.84 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.92 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.37 (s, 1H, NH), 7.24 - 7.62 (m, 6 H, Ar-H), 7.64 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 21.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 134.1 (Ar-C), 136.5 (Ar-C), 144.6 (Ar-C), 148.7 (Ar-C), 119.4 ( $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ ), 159.1 (NCN).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (235 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = -74.6.

IR: = 3327, 3290, 2970, 1560, 1576, 1351, 1297, 1274, 1239, 1212, 1173, 970, 832, 803, 726, 559, 535, 444  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.6.11 Darstellung von $\{[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{ZnSO}_3\text{CF}_3\}_2$ 23



#### Ansatz:

$\{[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Zn}(\mu\text{-I})\}_2$	1.22 g	(1 mmol)
$\text{AgSO}_3\text{CF}_3$	0.51 g	(2 mmol)

Zu einer Lösung aus  $\{[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Zn}(\mu\text{-I})\}_2$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird tropfenweise bei -30 °C eine Lösung aus  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben, woraufhin ein leicht gelblicher Feststoff ausfällt. Die Suspension wird 1 h bei -30 °C gerührt, auf RT gebracht und das ausgefallene AgI durch Filtration abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert. Das Produkt fällt nach 12 h bei -30 °C als farblose Kristalle aus.

**Ausbeute:** 7.23 g (98 %)

**Zersetzungspunkt:** 230 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{60}H_{86}F_6N_4O_6S_2Zn_2$  (1268.22g/mol) gefunden (berechnet): H, 6.8 (6.8); C, 56.7 (56.8); N, 4.4 (4.4) %.

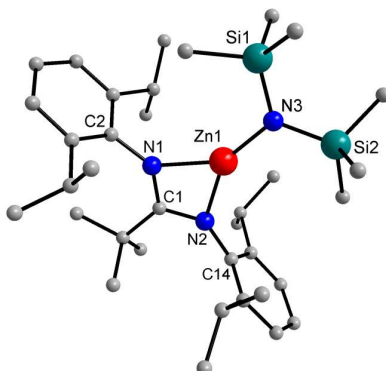
**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.85 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.91 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz, 12 H  $CH(CH_3)_2$ ), 1.27 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, 12 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.32 (sept, 4 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 6.99 - 7.30 (m, 6 H, Ar-H).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 22.4 ( $CH(CH_3)_2$ ), 25.2 ( $CH(CH_3)_2$ ), 29.0 ( $CH(CH_3)_2$ ), 29.2 ( $CH(CH_3)_2$ ), 30.2 ( $C(CH_3)_3$ ), 123.1 ( $CF_3$ ), 144.0 (Ar-C).

**$^{19}F$ -NMR** (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = -77.2.

**IR:** = 2963, 2932, 2871, 1579, 1488, 1462, 1437, 1396, 1366, 1327, 1223, 1206, 1178, 1099, 1013, 977, 933, 802, 760, 729, 714, 626, 587, 517, 451, 433, 412  $cm^{-1}$ .

### 5.6.12 Darstellung von $[^tBuC(NDipp)_2]ZnNTms_2$ 24



#### Ansatz:

$^tBuC(NHDipp)(NDipp)$	2.10 g	(5 mmol)
$Zn(NTms_2)_2$	1.79 g	(5 mmol)

#### Durchführung:

$Zn(NTms_2)_2$  wird zu einer Lösung aus  $^tBuC(NHDipp)(NDipp)$  in 20 mL Toluol gegeben und für 3 Tage gerührt. Die Lösung wird eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach 24 h werden farblose Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 2.38 g (95 %)

**Schmelzpunkt:** 143 °C

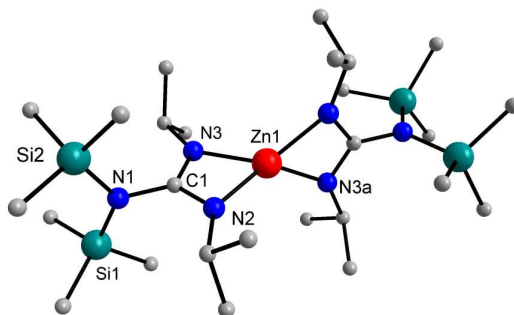
**Elementaranalyse:** C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>Zn (500.06 g/mol): gefunden (berechnet): H, 9.3 (9.3); C, 72.5 (72.1); N, 5.6 (5.6) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -1.06 (s, 3 H, ZnCH<sub>3</sub>), 1.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.24 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.58 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.97 - 7.27 (m, 6 H, ArH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.4 (ZnCH<sub>3</sub>), 21.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.4 (Ar-C), 125.4 (Ar-C), 126.1 (Ar-C), 128.1 (Ar-C), 168.1 (NCN).

**IR:** = 3027, 2961, 1534, 1495, 1459, 1435, 1081, 1030, 726, 693, 463 cm<sup>-1</sup>.

### 5.6.13 Darstellung von [Tms<sub>2</sub>NC(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn 25



**Ansatz:**

[<sup>t</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnNTms<sub>2</sub>    3.22 g                    (5 mmol)

C(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>                                    1.26 g                    (10 mmol)



**Durchführung:**

$C(N^iPr)_2$  wird zu einer Lösung aus  $[^tBuC(NDipp)_2]ZnNTms_2$  in 20 mL Toluol gegeben und 12 h bei 50 °C gerührt. Die Lösung wird eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach 24 h werden farblose Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 2.81 g (88 %)

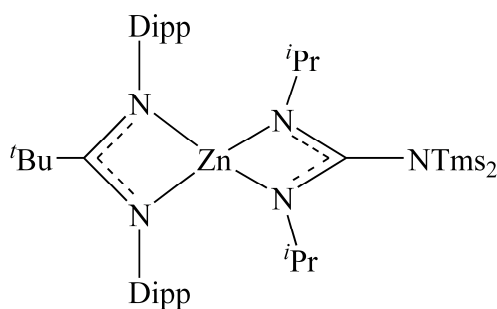
**Schmelzpunkt:** 128 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{26}H_{64}N_6Si_4Zn$  (638.56 g/mol): gefunden (berechnet): H, 10.1 (10.1); C, 48.9 (48.9); N, 13.2 (13.2) %.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.31 (s, 36 H,  $SiMe_3$ ), 1.16 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.3 Hz, 24 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.71 (sept,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz, 4 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 7.06 - 7.13 (m, 12 H, ArH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 2.4 ( $SiCH_3$ ), 27.0 ( $CH(CH_3)_2$ ), 44.7 ( $CH(CH_3)_2$ ), 165.2 (NCN).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2960, 2867, 1658, 1612, 1585, 1464, 1430, 1375, 1360, 1321, 1257, 1229, 1211, 1167, 1141, 1093, 1071, 1019, 944, 895, 797, 756, 728, 686, 660, 619, 528, 493  $cm^{-1}$ .

**5.6.14 Darstellung von  $[^tBuC(NDipp)_2]Zn[(N^iPr)_2C]NTms_2$  26****Ansatz:**

$[^tBuC(NDipp)_2]ZnNTms_2$	3.22 g	(5 mmol)
$C(N^iPr)_2$	0.63 g	(5 mmol)

### Durchführung:

$\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$  wird zu einer Lösung aus  $[\text{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{ZnNTms}_2$  in 20 mL Toluol gegeben und 12 h bei 50 °C gerührt. Die Lösung wird eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach 24 h werden farblose Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 3.47 g (90 %)

**Schmelzpunkt:** 136 °C

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{75}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Zn}$  (771.63 g/mol): gefunden (berechnet): H, 9.2 (9.1); C, 65.6 (65.4); N, 9.1 (9.1) %.

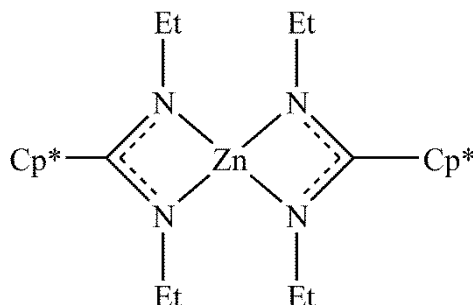
$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.32 (s, 18 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.01 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.12 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.39 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.43 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.65 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.82 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.04 - 7.14 (m, 6 H, ArH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 2.4 ( $\text{SiCH}_3$ ), 26.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 123.3 (Ar-C), 165.2 (NCN).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2965, 2866, 1622, 1585, 1460, 1429, 1375, 1360, 1321, 1230, 1202, 1167, 1141, 1093, 1071, 1019, 944, 895, 797, 756, 728, 686, 660, 619, 528  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.7 Synthesen ausgehend von $\text{Cp}^*\text{Zn}$

### 5.7.1 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NEt})_2]_2\text{Zn}$ 27



#### Ansatz:

$\text{Cp}^*\text{Zn}$	0.34 g	(1 mmol)
$\text{C}(\text{NEt})_2$	0.20 g	(2 mmol)

#### Durchführung:

Zu einer Lösung aus  $\text{Cp}^*\text{Zn}$  in 10 mL Toluol werden bei RT zwei Äquivalente Carbodiimid gegeben. Reaktionsgemisch wird 1 h gerührt. Das Produkt kristallisiert nach 12 h bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus.

**Ausbeute:** 0.49 g (94 %)

**Schmelzpunkt:**  $> 220\text{ }^\circ\text{C}$

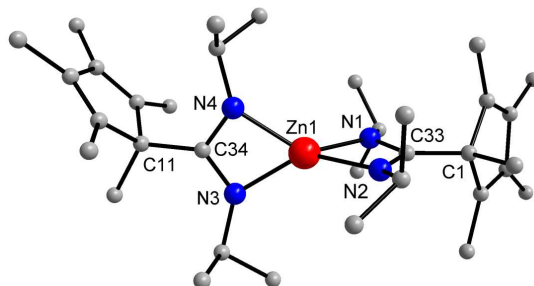
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{Zn}$  (540.19 g/mol) gefunden (berechnet): H, 10.8 (10.8); C, 66.6 (66.7); N, 10.3 (10.4) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.11$  (t, 6 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $1.31$  (t, 6 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $1.40$  (s, 6 H,  $\text{Cp}^*$ ),  $1.65$  (s, 12 H,  $\text{Cp}^*$ ),  $1.88$  (s, 12 H,  $\text{Cp}^*$ ),  $2.80$  (q, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $3.64$  (q, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 10.9$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $11.0$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $19.4$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $20.5$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $23.9$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $38.0$  ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $42.2$  ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $65.2$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $134.5$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $141.5$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $170.6$  (NCN).

**IR:** = 2961, 2919, 2849, 1657, 1457, 1480, 1427, 1369, 1341, 1320, 1283, 1260, 1238, 1210, 1134, 1096, 1063, 1034, 965, 890, 803, 759, 700, 674, 596, 510 cm<sup>-1</sup>.

### 5.7.2 Darstellung von [Cp\*C(N<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn 28



#### Ansatz:

Cp* <sub>2</sub> Zn	0.34 g	(1 mmol)
C(N <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub>	0.25 g	(2 mmol)

#### Durchführung:

Zu einer Lösung aus Cp\*<sub>2</sub>Zn in 10 mL Toluol werden bei RT zwei Äquivalente Carbodiimid gespritzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h gerührt. Das Produkt kristallisiert nach 12 h bei -30 °C aus.

**Ausbeute:** 0.57 g (97 %)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

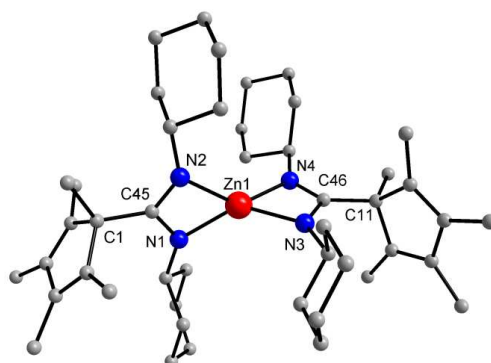
**Elementaranalyse:** C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>Zn (588.21 g/mol) gefunden (berechnet): H, 9.9 (9.9); C, 69.4 (69.4); N, 9.5 (9.5) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.45 (s, 6 H, Cp\*), 1.67 (s, 12 H, Cp\*), 1.95 (s, 6 H, Cp\*), 3.38 (sept, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.44 (sept, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 11.0 ( $\text{Cp}^*$ ), 24.6 ( $\text{Cp}^*$ ), 27.3 ( $\text{Cp}^*$ ), 28.6 ( $\text{Cp}^*$ ), 28.7 ( $\text{Cp}^*$ ), 43.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 45.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 65.7 ( $\text{Cp}^*$ ), 134.0 ( $\text{Cp}^*$ ), 135.0 ( $\text{Cp}^*$ ), 167.9 (NCN).

**IR:** = 2961, 2919, 2848, 1645, 1480, 1426, 1368, 1318, 1282, 1261, 1239, 1211, 1134, 1096, 1063, 965, 890, 803, 700, 674, 510  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.7.3 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{C}(\text{NCy})_2]_2\text{Zn}$ 29



#### Ansatz:

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}$	0.34 g	(1 mmol)
$\text{C}(\text{NCy})_2$	0.41 g	(2 mmol)

#### Durchführung:

Zu einer Lösung aus  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  in 10 mL Toluol werden bei RT zwei Äquivalente Carbodiimid in 10 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 1 h gerührt. Das Produkt kristallisiert nach 12 h bei -30 °C aus.

**Ausbeute:** 0 g (93 %)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

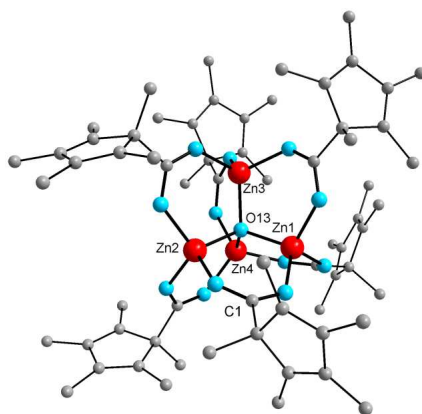
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{Zn}$  (748.46 g/mol) gefunden (berechnet): H, 11.0 (10.9); C, 74.0 (73.8); N, 7.5 (7.5) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.14 - 1.44 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (s, 6 H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.56 - 1.68 (m, Cy) 1.71 (s, 6 H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.76 - 1.88 (m, Cy), 1.98 (s, 6 H,  $\text{Cp}^*$ ), 2.19 (m, Cy), 2.94 (m, 1 H,  $H_{ax}$ ), 4.04 (m, 1 H,  $H_{ax}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 11.1 ( $\text{Cp}^*$ ), 11.2 ( $\text{Cp}^*$ ), 11.3 ( $\text{Cp}^*$ ), 24.4 (Cy), 26.6 (Cy), 26.7 (Cy), 38.4 (Cy), 38.5 (Cy), 39.7 (Cy), 39.8 (Cy), 52.0 (Cy), 52.4 (Cy), 65.7 (Cy), 134.1 ( $\text{Cp}^*$ ), 143.5 ( $\text{Cp}^*$ ), 143.6 ( $\text{Cp}^*$ ), 167.8 (NCN).

**IR:** = 2916, 2847, 1421, 1353, 1340, 1294, 1257, 1237, 1202, 1081, 1062, 1027, 990, 898, 887, 803, 663, 569, 541, 504  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.7.4 Darstellung von $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CCp}^*)_6]$ 30



#### Ansatz:

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}$	0.34 g	(1 mmol)
$\text{CO}_2$	6 bar	

#### Durchführung:

$\text{Cp}^*_2\text{Zn}$  wird in 15 mL nassem Toluol unter einer  $\text{CO}_2$  Atmosphäre bei 6 bar in einem Autoklaven gerührt (1 h, 70 °C). Farblose Kristalle wurden nach 12 h Lagerung bei -30 °C isoliert.

**Ausbeute:** 0.28 g (78 %)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

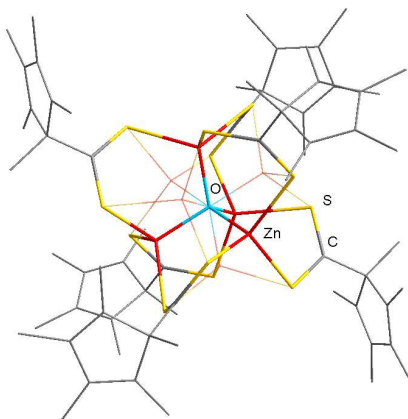
**Elementaranalyse:**  $C_{66}H_{90}O_{13}Zn_4 \cdot C_7H_8$  (1444.99 g/mol) gefunden (berechnet): H, 6.8 (6.7); C, 58.6 (58.6) %.

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.22 (s, 3 H,  $Cp^*$ ), 1.63 (s, 6 H,  $Cp^*$ ), 1.82 (s, 6 H,  $Cp^*$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 10.5 ( $Cp^*$ ), 11.2 ( $Cp^*$ ), 19.2 ( $Cp^*$ ), 66.2 ( $Cp^*$ ), 136.3 ( $Cp^*$ ), 136.6 ( $Cp^*$ ), 184.9 (OCO).

**IR:** = 2968, 2911, 2854, 1580, 1441, 1402, 1383, 1356, 1327, 1295, 1260, 1110, 1062, 1018, 842, 809, 725, 696, 643, 626, 494, 465  $cm^{-1}$ .

### 5.7.5 Darstellung von $[Zn_4(\mu_4-O)(S_2CCp^*)_6]$ 31



#### Ansatz:

$Cp^*_2Zn$	0.17 g	(0.5 mmol)
$CS_2$	0.15 g	(2 mmol)

#### Durchführung:

$Cp^*_2Zn$  wird zu einer Lösung aus  $CS_2$  und nassem Toluol gegeben und bei 70 °C für 1 h gerührt. Kristalle wurden nach 12 h Lagerung bei -30 °C isoliert.

**Ausbeute:** 0.1 g (15 %, isolierte Kristalle)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

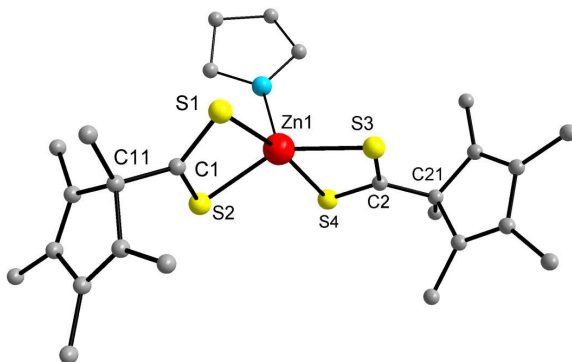
**Elementaranalyse:** C<sub>66</sub>H<sub>90</sub>OS<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub> (1545.69 g/mol) gefunden (berechnet): H, 6.1 (5.9); C, 52.6 (51.3) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.49 (s, 3 H, Cp\*), 1.62 (s, 6 H, Cp\*), 1.85 (s, 6 H, Cp\*).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 10.6 (Cp\*), 10.9 (Cp\*), 11.7 (Cp\*), 79.8 (Cp\*), 138.0 (Cp\*), 143.7 (Cp\*).

**IR:** = 2968, 2911, 2854, 1580, 1441, 1402, 1383, 1356, 1327, 1295, 1260, 1110, 1062, 1018, 842, 809, 725, 696, 643, 626, 494, 465 cm<sup>-1</sup>.

### 5.7.6 Darstellung von [Cp\*CS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn 32



**Ansatz:**

Cp* <sub>2</sub> Zn	0.17 g	(0.5 mmol)
CS <sub>2</sub>	0.08 g	(1 mmol)

**Durchführung:**

CS<sub>2</sub> wird bei RT tropfenweise zu einer Lösung aus Cp\*<sub>2</sub>Zn in 10 mL Toluol gespritzt und für 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt wird aus 5 mL THF bei -30 °C umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle werden nach 12 h erhalten.

**Ausbeute:** 0.23 g (83 %)



**Schmelzpunkt:** > 220 °C

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{S}_4\text{Zn} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (560.17 g/mol) gefunden (berechnet): H, 6.9 (6.8); C, 55.9 (55.7) %.

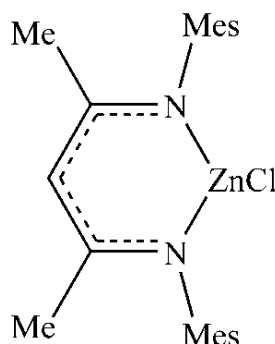
**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.48 (s, 3 H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.63 (s, 6 H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.84 (s, 6 H,  $\text{Cp}^*$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 11.4 ( $\text{Cp}^*$ ), 21.3 ( $\text{Cp}^*$ ), 125.7 ( $\text{Cp}^*$ ), 129.9 ( $\text{Cp}^*$ ), 137.8 ( $\text{Cp}^*$ ).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2929, 2906, 2825, 1445, 1261, 1157, 1096, 1013, 813, 799, 671, 544  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.8 Synthese von $\beta$ -Diketiminatzinkkomplexen

### 5.8.1 Darstellung von MesnacnacZnCl 33

**Ansatz:**

MesnacnacZnMe	2.07 g	(5 mmol)
HCl (2 N in Et <sub>2</sub> O)	2.50 mL	(5 mmol)

**Durchführung:**

Zu einer Lösung aus MesnacnacZnMe in 40 mL Et<sub>2</sub>O wird eine etherische HCl-Lösung tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird für weitere 2 h gerührt. Das Produkt fällt aus und kann nach anschließender Filtration als weißer Feststoff isoliert werden.

**Ausbeute:** 1.99 g (92 %)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

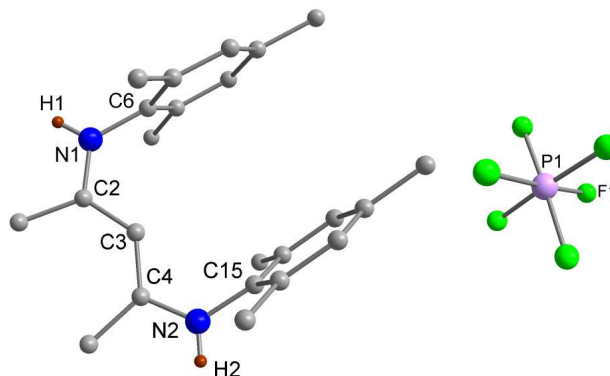
**Elementaranalyse:** C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>2</sub>Zn (433.8 g/mol): gefunden (berechnet): H, 6.7 (6.7); C, 63.7 (63.6); N, 6.3 (6.4) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 1.65 (s, 6 H,  $\beta$ -CCH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 12 H, *o*-ArCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6 H, *p*-ArCH<sub>3</sub>), 4.84 (s, 1 H,  $\gamma$ -CH), 6.84 (s, 4 H, *m*-ArH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 18.5 (*o*-Ar-CH<sub>3</sub>), 20.3 ( $\beta$ -CCH<sub>3</sub>), 20.9 (*p*-ArCH<sub>3</sub>), 94.5 ( $\gamma$ -C), 129.2 (*m*-Ar), 132.3 (*o*-Ar), 134.1 (*p*-Ar), 142.1 (*ipso*-Ar), 167.5 ( $\beta$ -C).

**IR:** = 2924, 2855, 1525, 1458, 1397, 1377, 1261, 1205, 1149, 1093, 1021, 860, 799, 751  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.8.2 Darstellung von (MesnacnacH<sub>2</sub>)PF<sub>6</sub> 34



#### Ansatz:

MesnacnacZnCl	2.16 g	(5 mmol)
AgPF <sub>6</sub>	1.26 g	(5 mmol)

#### Durchführung:

Zu einer Lösung von MesnacnacZnCl in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -30 °C eine Lösung von AgPF<sub>6</sub> in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Die Reaktionslösung wird auf RT gebracht und 1 h gerührt. Nach 24 h Lagerung bei -30 °C wurden farblose Kristalle isoliert.

**Ausbeute:** 1.01 g (42 %)

**Schmelzpunkt:** > 220 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P (480.5 g/mol): gefunden (berechnet): H, 6.7 (6.5); C, 57.8 (57.5); N, 6.0 (5.8) %.

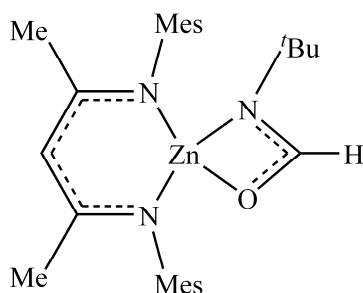
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 1.51 (s, 6 H, β-CCH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 12 H, o-ArCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6 H, p-ArCH<sub>3</sub>), 4.36 (s, 1 H, γ-CH), 6.73 (s, 4 H, m-ArH), 7.64 (s, 2 H, NH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 17.6 (o-Ar-CH<sub>3</sub>), 21.2 (β-CCH<sub>3</sub>), 22.6 (p-ArCH<sub>3</sub>), 94.5 (γ-C), 129.6 (m-Ar), 135.0 (o-Ar), 134.1 (p-Ar), 171.0 (β-C).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C): -156.1, -150.3, -144.5, -138.6, -132.8.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3359, 2963, 2924, 1565, 1543, 1523, 1480, 1446, 1382, 1341, 1314, 1261, 1209, 1146, 1095, 1035, 968, 834, 740, 701, 630, 584, 556  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.8.3 Darstellung von MesnacnacZnNOCH( $t$ Bu) 41



#### Ansatz:

[MesnacnacZn( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>      0.17 g      (0.2 mmol)

$t$ BuNCO      0.08 mL      (0.4 mmol)

#### Durchführung:

Zu MesnacnacZnH in 30 mL THF wird tert-Buthylisocyanat zugetropft und bei 25 °C für 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Der resultierende leicht gelbliche Feststoff wird aus Pentan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 0.08 g (80 %)

**Zersetzungspunkt:** 160 °C

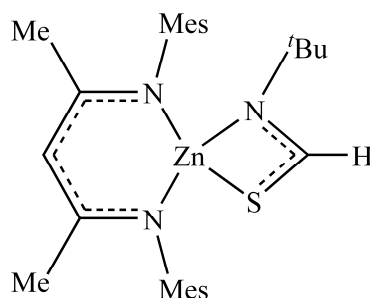
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{OZn}$  (499.0 g/mol): gefunden (berechnet): H, 8.1 (7.9); C, 67.7 (67.4); N, 8.3 (8.4) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  =  $\delta$  0.67 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.65 (s, 6 H,  $\beta$ - $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 6 H,  $p$ -Ar $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 12 H,  $o$ -Ar $\text{CH}_3$ ), 4.92 (s, 1 H,  $\gamma$ -CH), 6.81 (s, 4 H,  $m$ -ArH), 7.97 (HCNO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 18.7 (*o*-ArCH<sub>3</sub>), 20.9 ( $\beta$ -CCH<sub>3</sub>), 22.7 (*p*-ArCH<sub>3</sub>), 28.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 94.5 ( $\gamma$ -C), 128.7 (*m*-Ar), 132.7 (*o*-Ar), 133.7 (*p*-Ar), 146.0 (CN), 167.3 (NCN), 168.4 (CCH<sub>3</sub>).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2962, 2918, 2862, 1604, 1545, 1515, 1450, 1391, 1338, 1259, 1197, 1083, 1010, 855, 792, 746, 705, 464  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.8.4 Darstellung von MesnacnacZnSCHN(*t*Bu) 42



##### Ansatz:

[MesnacnacZn( $\mu$ -H)] <sub>2</sub>	0.15 g	(0.19 mmol)
<i>t</i> BuNCS	0.04 g	(0.38 mmol)

##### Durchführung:

Zu einer Lösung von [MesnacnacZn( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> in 30 mL THF wird tert-Butylisothiocyanat zugetropft und bei 25 °C für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.16 g (84 %)

Zersetzungspunkt: 175 °C

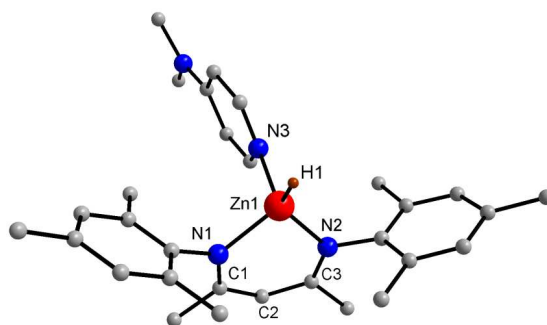
Elementaranalyse: C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>SZn (515.1 g/mol): gefunden (berechnet): H, 7.5 (7.6); C, 65.3 (65.3); N, 8.2 (8.2) %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.60 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.65 (s, 6 H,  $\beta\text{-CH}_3$ ), 2.12 (s, 6 H,  $p\text{-ArCH}_3$ ), 2.39 (s, 12 H,  $o\text{-ArCH}_3$ ), 4.90 (s, 1 H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 6.80 (s, 4 H,  $m\text{-ArH}$ ), 8.40 (s, 1 H,  $\text{NCSH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 18.2 ( $o\text{-ArCH}_3$ ), 19.2 ( $\beta\text{-CCH}_3$ ), 20.8 ( $p\text{-ArCH}_3$ ), 23.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 94.4 ( $\gamma\text{-C}$ ), 129.0 ( $m\text{-Ar}$ ), 129.4 ( $o\text{-Ar}$ ), 133.7 ( $p\text{-Ar}$ ), 145.2 ( $ipso\text{-Ar}$ ), 167.0 (NCS), 168.3 ( $\text{CCH}_3$ ).

**IR:** = 2963, 2916, 1621, 1549, 1517, 1451, 1394, 1259, 1200, 1085, 856, 793, 567, 503, 388  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.8.5 Darstellung von MesnacnacZn(dmap)H 43



#### Ansatz:

$[\text{MesnacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$	0.20 g	(0.25 mmol)
dmap	0.06 g	(0.50 mmol)

#### Durchführung:

Zu einer Lösung von  $[\text{MesnacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$  in 30 mL THF wird eine Lösung von dmap in 20 mL THF tropfenweise zugegeben und bei RT für 1 h gerührt. Die Lösung wird eingengt und nach 24 h bei RT kristallisiert das Produkt in Form von farblosen Kristallen aus.

**Ausbeute:** 0.24 g (92 %)

**Zersetzungspunkt:** 205 °C

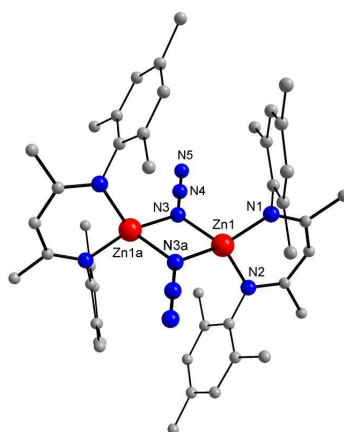
**Elementaranalyse:** C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Zn (522.03 g/mol): gefunden (berechnet): H, 7.7 (7.7); C, 69.0 (69.0); N, 10.7 (10.6) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.60 (s, 6 H, β-CCH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 12 H, o-CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 6 H, p-CH<sub>3</sub>), 3.00 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 4.72 (s, 1 H, γ-CH), 6.55 (dd, 2 H, m-PyH), 6.74 (s, 4 H, ArH), 8.09 (s, 2 H, o-PyH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 19.1 (o-ArCH<sub>3</sub>), 20.9 (β-CCH<sub>3</sub>), 23.2 (p-ArCH<sub>3</sub>), 38.1 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 93.1 (γ-C), 106.5 (m-Ar<sub>dmap</sub>), 129.8 (m-Ar), 131.6 (o-Ar), 132.5 (p-Ar), 147.5 (ipso-Ar), 150.0 (o-Ar<sub>dmap</sub>), 154.7 (p-Ar<sub>dmap</sub>), 168.5 (γ-C).

**IR:** = 2913, 2853, 2300, 1526, 1455, 1398, 1260, 1203, 1148, 1078, 1014, 856, 767, 632, 568, 502, 435, 394 cm<sup>-1</sup>.

### 5.8.6 Darstellung von [MesnacnacZn(μ-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> 44



#### Ansatz:

[MesnacnacZn(μ-H)] <sub>2</sub>	0.25 g	(0.31 mmol)
TmsN <sub>3</sub>	0.07 g	(0.62 mmol)

#### Durchführung:

Zu einer Lösung von [MesnacnacZn(μ-H)]<sub>2</sub> in 30 mL THF wird tropfenweise Trimethylsilylazid gegeben und bei RT für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt aus 10 mL Toluol bei -30 °C umkristallisiert.

## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

---

**Ausbeute:** 0.26 g (96 %)

**Zersetzungspunkt:** 180 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>46</sub>H<sub>58</sub>N<sub>10</sub>Zn<sub>2</sub> (881.77 g/mol): gefunden (berechnet): H, 6.7 (6.6); C, 62.9 (62.7); N, 15.7 (15.9) %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.39 (s, 6 H, β-CCH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 4.71 (s, 1 H, γ-CH), 6.74 (s, 4 H, Ar-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 17.6 (*o*-ArCH<sub>3</sub>), 21.4 (β-CCH<sub>3</sub>), 22.8 (*p*-ArCH<sub>3</sub>), 129.8 (*m*-Ar), 131.3 (*o*-Ar), 133.0 (*p*-Ar), 144.5 (*ipso*-Ar), 169.0 (γ-C).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2961, 2921, 2858, 2160, 2115, 2059, 1728, 1552, 1522, 1401, 1260, 1204, 1073, 1016, 839, 796, 745 cm<sup>-1</sup>.



## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237.
- [2] C. Ni, P. Power, *Transition Metal Complexes Stabilized by Bulky Terphenyl Ligands: Application to Metal-Metal Bonded Compounds*, Springer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- [3] F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, 57, 183.
- [4] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *ChemInform* **2002**, 33, 241.
- [5] B.-H. Huang, T.-L. Yu, Y.-L. Huang, B.-T. Ko, C.-C. Lin, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2987.
- [6] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 219.
- [7] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 403.
- [8] F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2253; F. T. Edelmann, *Molecular Catalysis of Rare-Earth Elements* **2010**, 137, 109.
- [9] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91.
- [10] A. R. Sadique, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6349.
- [11] A. Xia, H. M. El-Kaderi, M. Jane Heeg, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 224.
- [12] J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2890.
- [13] C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 23, 4624.
- [14] J. Barker, N. C. Blacker, P. R. Phillips, N. W. Alcock, W. Errington, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 431.
- [15] C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, D. Rathmann, A. Stasch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 2497.
- [16] D. A. Kissounko, M. V. Zabalov, G. P. Brusova, D. A. Lemenovskii, *ChemInform* **2006**, 37, 395.
- [17] M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1997**, 16, 5183.
- [18] C. N. Rowley, G. A. DiLabio, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1983.
- [19] H. D. Hausen, F. Gerstner, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 145, 277.
- [20] D. Kottmair-Maieron, R. Lechler, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 593, 111.
- [21] R. Gómez, R. Duchateau, A. N. Chernega, J. H. Teuben, F. T. Edelmann, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, 153; A. Littke, N. Sleiman, C. Bensimon, D. S. Richeson, G. P. A. Yap, S. J. Brown, *Organometallics* **1998**, 17, 446; V. Volkis, M. Shmulinson, C. Averbuj, A. Lisovskii, F. T. Edelmann, M. S. Eisen, *Organometallics* **1998**, 17, 3155; E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 497.
- [22] S.-D. Bai, F. Guan, M. Hu, S.-F. Yuan, J.-P. Guo, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2011**, 40, 7686.
- [23] K. B. Aubrecht, K. Chang, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.* **2001**, 39, 284.

- [24] Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, J. Sun, L. Weng, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 144.
- [25] F. Qian, K. Liu, H. Ma, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2010**, 39, 8071.
- [26] S. Bambirra, H. Tsurugi, D. van Leusen, B. Hessen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 1157.
- [27] S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *ChemInform* **2008**, 27, 3131.
- [28] L. F. Sanchez-Barba, C. Alonso-Moreno, A. Garces, M. Fajardo, J. Fernandez-Baeza, A. Otero, A. Lara-Sanchez, A. M. Rodriguez, I. Lopez-Solera, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 8054.
- [29] B. S. Lim, A. Rahtu, J.-S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7951.
- [30] A. L. Brazeau, S. N. T. Barry, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7287.
- [31] B. S. Lim, A. Rahtu, R. G. Gordon, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 749.
- [32] C.-C. Chang, J.-H. Chen, B. Srinivas, M. Y. Chiang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **1997**, 16, 4980.
- [33] I. C. Chen, S.-M. Ho, Y.-C. Chen, C.-Y. Lin, C.-H. Hu, C.-Y. Tu, A. Datta, J.-H. Huang, C.-H. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 8631; C.-F. Tsai, H.-J. Chen, J.-C. Chang, C.-H. Hung, C.-C. Lai, C.-H. Hu, J.-H. Huang, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2183; Y. Peng, G. Bai, H. Fan, D. Vidovic, H. W. Roesky, J. Magull, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1217.
- [34] R. L. Cowan, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4750; B. Srinivas, C.-C. Chang, C.-H. Chen, M. Y. Chiang, I. T. Chen, Y. Wang, G.-H. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 957; K.-C. Hieh, W.-Y. Lee, C.-L. Lai, C.-H. Hu, H. M. Lee, J.-H. Huang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3362; R. Ghosh, M. Nethaji, A. G. Samuelson, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1282; A. Kumar, S. De, A. G. Samuelson, E. D. Jemmis, *Organometallics* **2008**, 27, 955; K. Weiss, U. Schubert, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, 5, 397; D. A. Gately, J. R. Norton, P. A. Goodson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 986.
- [35] P. Legzdins, S. J. Rettig, K. J. Ross, *Organometallics* **1994**, 13, 569.
- [36] X.-G. Zhou, L.-B. Zhang, M. Zhu, R.-F. Cai, L.-H. Weng, Z.-X. Huang, Q.-J. Wu, *Organometallics* **2001**, 20, 5700.
- [37] J. Zhang, Cai, Weng, Zhou, *Organometallics* **2003**, 22, 5385; Y. Sun, Z. Zhang, X. Wang, X. Li, L. Weng, X. Zhou, *Organometallics* **2009**, 28, 6320; O. Tardif, D. Hashizume, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8080.
- [38] A. V. Lee, L. L. Schäfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2243.
- [39] H. Müller, W. Seidel, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 215.
- [40] J. A. Broomhead, J. Evans, W. D. Grumley, M. Sterns, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 173.
- [41] D. P. Fairlie, P. M. Angus, M. D. Fenn, W. G. Jackson, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1564; W. Chen, K. Matsumoto, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 342, 88.
- [42] Y.-L. Huang, B.-H. Huang, B.-T. Ko, C.-C. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1359.
- [43] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11944.
- [44] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7120; M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, 41,

- 2785; P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Loroño-González, A. Parkin, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4820.
- [45] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 222. A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 570.
- [46] H. P. Zhu, J. F. Chai, Q. J. Ma, V. Jancik, H. W. Roesky, H. J. Fan, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10194.
- [47] J. Chai, H. Zhu, H. W. Roesky, C. He, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 3284.
- [48] L. W. M. Lee, W. E. Piers, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, M. Parvez, *Organometallics* **1999**, *18*, 2947; P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Tian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1945.
- [49] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 241; P. B. Hitchcock, J. Hu, M. F. Lappert, S. Tian, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 536, 473.
- [50] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514; B. Räge, F. Zülch, Y. Ding, J. Prust, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 836; P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2005**, 951.
- [51] L. A. MacAdams, W.-K. Kim, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **2002**, *21*, 952.
- [52] A. G. Avent, P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 1070.
- [53] H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **2004**, *23*, 4995; A. G. Avent, P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 2272; P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, R. Sablong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 1920; W. Clegg, S. J. Coles, E. K. Cope, F. S. Mair, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 769, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 841.
- [54] M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583.
- [55] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- [56] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215; M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004.
- [57] B. Liu, C. Tian, L. Zhang, W. Yan, W. Zhang, *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.* **2006**, *44*, 6243; M. Kröger, C. Folli, O. Walter, M. Döring, *Adv. Synth. Cat.* **2006**, 348, 1908.
- [58] M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738; D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911; D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2599, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2711; M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W.

- Coates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 2007; M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018.
- [59] A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909; P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485; P. G. Hayes, W. E. Piers, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2132; E. Shaviv, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 165; V. C. Gibson, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, P. J. Maddox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1651; V. C. Gibson, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1895; L. A. MacAdams, G. P. Buffone, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1082.
- [60] P. H. M. Budzelaar, N. N. P. Moonen, R. d. Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 753.
- [61] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388.
- [62] T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Revi.* **2007**, *107*, 2365.
- [63] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953.
- [64] B. Verdejo, J. Aguilar, E. García-España, P. Gaviña, J. Latorre, C. Soriano, J. M. Llinares, A. Doménech, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3803.
- [65] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *50*, 8510, *Angew. Chem.* **2001**, *123*, 8662.
- [66] A. I. Cooper, *J. Mat. Sci.* **2000**, *10*, 207; C. Bolm, O. Beckmann, O. A. G. Dabard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 907, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 957.
- [67] M. Aresta, W. B. Tolman, *Carbon Dioxide Reduction and Uses as a Chemical Feedstock in Activation of Small Molecules: Organometallic an Bioinorganic Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [68] E. Wiberg, A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [69] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner B.G. GmbH, Wiesbaden, **2008**.
- [70] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257.
- [71] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063; Y. Tang, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Organometallics* **2004**, *23*, 4788; K.-C. Yang, C.-C. Chang, C.-S. Yeh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **2000**, *20*, 126.
- [72] K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 37.
- [73] M. Aresta, A. Dibenedetto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 2975.
- [74] A. Correa, R. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6201, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6317.
- [75] K. Merz, M. Moreno, E. Löffler, L. Khodeir, A. Rittermeier, K. Fink, K. Kotsis, M. Muhler, M. Driess, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2008**, 73; P. F. Haywood, M. R.

- Hill, N. K. Roberts, D. C. Craig, J. J. Russell, R. N. Lamb, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2024.
- [76] D. Domide, E. Kaifer, J. Mautz, O. Walter, S. Behrens, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3177.
- [77] J. Notni, S. Schenk, H. Görls, H. Breitzke, E. Anders, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1382.
- [78] M. T. Johnson, R. Johansson, M. V. Kondrashov, G. Steyl, M. S. G. Ahlquist, A. Roodt, O. F. Wendt, *Organometallics* **2010**, 29, 3521; H. Ochiai, M. Jang, K. Hirano, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2681; C. S. Yeung, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7826.
- [79] K. Kobayashi, Y. Kondo, *Org. Lett.* **2009**, 11, 2035.
- [80] N. Kano, T. Kawashima, *Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg, **2005**.
- [81] D. J. Darensbourg, C. G. Bauch, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 977; D. J. Darensbourg, S. A. Niezgoda, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4690.
- [82] M. Rombach, H. Brombacher, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 153.
- [83] A. Behr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 661, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 681; H. Brombacher, *Aspekte der Reaktivität von Tris(pyrazolyl)borat-Zinkalkoxid- und Tris(pyrazolyl)borat-Zinkhydrid-Komplexen*, Dissertation, Universität Freiburg, Freiburg, **2003**.
- [84] M. Münch, U. Flörke, M. Bolte, S. Schulz, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1512, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1535.
- [85] S. Schulz, T. Eisenmann, D. Schuchmann, M. Bolte, M. Kirchner, R. Boese, J. Spielmann, S. Harder, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 1397.
- [86] A. Williams, I. T. Ibrahim, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 589.
- [87] H. G. Khorana, *Chem. Rev.* **1953**, 53, 145.
- [88] F. Kurzer, K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 107.
- [89] H. Ulrich, *Chemistry and Technology of Carbodiimides*, John Wiley & Sons, West Sussex, **2007**.
- [90] M. Hinterberger, *Jahresber. Fortsch. Chem.* **1852**.
- [91] N. Zinin, *Jahresber. Fortsch. Chem.* **1853**.
- [92] J. Biziro, *Jahresber. Fortsch. Chem.* **1861**.
- [93] W. Weith, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1873**.
- [94] W. Neumann, P. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 612, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 801.
- [95] M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis: a Manual*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**.
- [96] P. Barbier, *C. R. Acad. Sci.* **1899**, 128.
- [97] V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.* **1900**, 130, 1322.
- [98] N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum Akademie Verlag, Heidelberg **1996**.
- [99] K. Nützel, T. Asao, J. Houben, E. Müller, T. Weyl, H. Kropf, K. H. Büchel, O. Bayer, *Beryllium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Zink- und Cadmium-organische Verbindungen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1973**.

- [100] P. Knochel, J. J. Almerna Perea, P. Jones, *Tetrahedron* **1998**, 54, 8275.
- [101] M. Münch, *Synthese und Struktur neuer Amidinat-Zink-Komplexe*, Bachelorarbeit, Universität Paderborn, Paderborn, **2007**.
- [102] G. Brauer, W. A. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [103] T. Eisenmann, J. Khandari, S. Schulz, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 507.
- [104] C.-C. Chang, C.-S. Hsiung, H.-L. Su, B. Srinivas, M. Y. Chiang, G.-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1998**, 17, 1595.
- [105] H. Ulrich, *Chemistry and Technology of Isocyanates*, J. Wiley & Sons, West Sussex, **1996**.
- [106] A. Wurtz, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 27, 241.
- [107] H. Berge, Vol. Patent DE 728981, **1937**.
- [108] W. Hentschel, *Chem. Ber.* **1884**, 17.
- [109] P. Braunstein, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1927; W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2119; J. A. Varela, C. Saá, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3787.
- [110] G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc. A: Inorg., Phys., Theor.* **1966**, 1064.
- [111] R. Han, I. B. Gorrell, A. G. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 717; S. Schenk, J. Notni, U. Kohn, K. Wermann, E. Anders, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 4191.
- [112] S. R. Boss, R. Haigh, D. J. Linton, P. Schooler, G. P. Shields, A. E. H. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 1001; J. G. Noltes, J. Boersma, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, 345.
- [113] D. Badura, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3723; C. G. Mowat, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Acta Crystallogr. Sec. C* **1997**, 53, 282.
- [114] D. R. Senn, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2737.
- [115] Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1423.
- [116] R. T. Boere, M. L. Cole, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2005**, 29, 128.
- [117] J. Prust, H. Hohmeister, A. Stasch, H. W. Roesky, J. Magull, E. Alexopoulos, I. Uson, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2156.
- [118] R. T. Boere, V. Klassen, G. Wolmershauser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4147.
- [119] S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Wiley-VCH, West Sussex, **1991**.
- [120] J. Baldamus, C. Berghof, M. L. Cole, D. J. Evans, E. Hey-Hawkins, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2802.
- [121] S. Schulz, R. Schäper, D. Krech, D. Schuchmann, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 83.
- [122] S. Nag, K. Banerjee, D. Datta, *New J. Chem.* **2007**, 31, 832; A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3006; S. S. Batsanov, *J. Mol. Struct.: Theo. Chem.* **1999**, 468, 151.
- [123] N. Nimitsiriwa, V. C. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9988.

- [124] C. Jones, L. Furness, S. Nembenna, R. P. Rose, S. Aldridge, A. Stasch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2010**, 39, 8788.
- [125] S. Schulz, M. Munch, U. Florke, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2221.
- [126] R. A. Anderson, F. W. B. Einstein, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1978**, 34, 271.
- [127] D. del Rio, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1244, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1227.
- [128] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Rio, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 693; Z. L. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5807, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5939; Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, W. A. Merrill, E. Rivard, R. R. Wolf, J. C. Fetting, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10847; I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4302, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4380; J. Yu, X.-J. Yang, Y. Liu, Z. Pu, Q.-S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer, B. Wu, *Organometallics* **2008**, 27, 5800; Y. Liu, S. Li, X.-J. Yang, P. Yang, J. Gao, Y. Xia, B. Wu, *Organometallics* **2009**, 28, 5270.
- [129] C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9384; L. S. Baugh, J. A. Sussano, *J. Polym. Sci.* **2002**, 40, 1663.
- [130] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979.
- [131] S. Schulz, D. Schuchmann, I. Krossing, D. Himmel, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5748, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5859.
- [132] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2662.
- [133] T. Hayashida, H. Kondo, J. Terasawa, K. Kirchner, Y. Sunada, H. Nagashima, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 382.
- [134] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927.
- [135] S. S. Sen, M. P. Kritzler-Kosch, S. Nagendran, H. W. Roesky, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5304.
- [136] S. R. Beeren, S. L. Dabb, G. Edwards, M. K. Smith, A. C. Willis, B. A. Messerle, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1200.
- [137] M. Bochmann, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2000.
- [138] S. Schmidt, *Struktur und Reaktivität von Zink-Amidinat-Komplexen*, Masterarbeit, Universität Paderborn, Paderborn, **2008**.
- [139] M. Behnam-Dahkordy, B. Crociani, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2015; A. Meller, G. Maresch, W. Maringgele, *Monatsh. Chem.* **1973**, 104, 557.
- [140] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. L. Lomas, M. F. Mahon, P. A. Procopiu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2010**, 39, 7393; A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 4474; F. Feil, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4438; P. J. Tiong, A. Nova, L. R. Groom, A. D. Schwarz, J. D. Selby, A. D. Schofield, E. Clot, P. Mountford, *Organometallics* **2011**, 30, 1182.
- [141] S. Schmidt, R. Schäper, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Organometallics* **2011**, 30, 1073.

- [142] W. Clegg, D. R. Harbron, C. D. Homan, P. A. Hunt, I. R. Little, B. P. Straughan, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 186, 51; R. M. Gordon, H. B. Silver, *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 1218.
- [143] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227.
- [144] O. Berkesi, J. A. Andor, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta A* **1992**, 48, 147; M. K. Johnson, D. B. Powell, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta A* **1982**, 38, 125; M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 1169.
- [145] K. Koyama, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, 27, 112; L. Hiltunen, M. Leskela, M. Makela, L. Niinisto, *Acta. Chem. Scand. A* **1987**, 41, 548.
- [146] M. Kahnes, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 397; Y. Tang, W. S. Kassel, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 359; J. Notni, S. Schenk, H. Görls, H. Breitzke, E. Anders, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1382.
- [147] M. A. Malik, P. O'Brien, M. Motevalli, I. Abrahams, *Polyhedron* **2006**, 25, 241; Z. Zhang, L. L. Schäfer, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4733; R. Murugavel, M. Saythivendiran, M. G. Walawalkar, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 427; C. G. Lugmair, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 339; Y. Yang, J. Pinkas, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 664, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 706.
- [148] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Micro. Meso. Mat.* **2004**, 73, 3.
- [149] J. Lewinski, W. Bury, M. Dutkiewicz, M. Maurin, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 573, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 538.
- [150] C. Redshaw, S. Jana, C. Shang, M. R. J. Elsegood, X. Lu, Z. X. Guo, *Organometallics* **2010**, 29, 6129.
- [151] A. J. Petrella, H. Deng, N. K. Roberts, R. N. Lamb, *Chem. Mat.* **2002**, 14, 4339.
- [152] N. B. M. Elmkacher, M. Rzaigui, F. Bouachir, *Acta Crystallogr. Sec. E* **2007**, 63, 3075.
- [153] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1199.
- [154] A. Lennartson, M. Håkansson, S. Jagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6678, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4931; W. Marciniak, K. Merz, M. Moreno, M. Driess, *Organometallics* **2006**, 25, 4931.
- [155] H. J. Hao, C. M. Cui, H. W. Roesky, G. C. Bai, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1118.
- [156] J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2009**, 3455.
- [157] S. Schulz, T. Eisenmann, S. Schmidt, D. Bläser, U. Westphal, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2010**, 46, 7226.
- [158] G. Bendt, *Synthese und Reaktivität von Organozinkhydriden*, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2010**.
- [159] S. J. Bonyhady, S. P. Green, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2973, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3017.
- [160] V. C. Gibson, T. P. Kee, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 105.



- [161] A. Antinolo, F. Carrillo-Hermosilla, S. Garcia-Yuste, M. Freitas, A. Otero, S. Prashar, E. Villasenor, M. Fajardo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 259, 101.
- [162] T. Eisenmann, *Synthese neuartiger Zinkverbindungen unter Verwendung N,N'-chelatisierender Liganden*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2010**.
- [163] D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 807, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 821.
- [164] Y. Yu, A. R. Sadique, J. M. Smith, T. R. Dugan, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, C. J. Flaschenriem, E. Bill, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6624.
- [165] K.-M. Lin, P.-Y. Wang, Y.-J. Shieh, H.-Z. Chen, T.-S. Kuo, Y.-C. Tsai, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1737.
- [166] S. Cenini, E. Gallo, A. Caselli, F. Ragaini, S. Fantauzzi, C. Piangiolino, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1234; R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. el Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1920.
- [167] J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193, 1027.
- [168] A. E. Ayers, T. M. Klapötke, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1000.
- [169] R. Cortés, M. Drillon, X. Solans, L. Lezama, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 677.
- [170] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [171] H. Günther, *NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [172] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie: Einführung in die moderne Analytik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**; M. Otto, *Analytische Chemie*, J. Wiley & Sons, West Sussex, **2011**.
- [173] J. D. Seymour, A. Caprihan, S. A. Altobelli, E. Fukushima, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 266; M. Valentini, H. Ruegger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2833.
- [174] H. Günzler, H. U. Gremlich, *IR - Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [175] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2009**; U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2006**; W. Borchardt-Ott, *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Springer Verlag, Heidelberg, **2002**.
- [176] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Crystal Structure Solution*, **1997**.
- [177] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, **1997**.
- [178] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R.

- Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, A. Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.02*, Wallingfort CT, **2004**.
- [179] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 113.
- [180] R. Blom, J. Boersma, P. H. M. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. V. Volden, J. Weidlein, *Acta Chem. Scand. Ser. A - Phy. Inorg. Chem.* **1986**, 40, 113.
- [181] G. Kollenz, G. Penn, W. Ott, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1310.
- [182] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, **1975**.
- [183] M. Findlater, N. J. Hill, A. H. Cowley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 4419.

## **7 DANKSAGUNG**

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denen bedanken, die mich bei dieser Arbeit durch Anregungen, Diskussionsbereitschaft, Bereitstellung von Material oder ihre Hilfsbereitschaft unterstützt haben und damit zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die intensive Betreuung meiner Arbeit, vielen Ratschlägen und Diskussionen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Andreas Schnepf danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Michael Bolte, Herrn Dipl. Ing. Dieter Bläser, Prof. Dr. Roland Boese und Dr. Christoph Wölper danke ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen.

Ich möchte Herrn Dipl. Ing. Heinz Bandmann, Dr. Thorsten Schaller, Herrn Manfred Zähres und Beate Römer für die Aufnahme der NMR-Spektren danken.

Frau Kerstin Brauner und Frau Veronika Hildenkamp danke ich für die Messungen der Elementaranalysen.

Bei Dr. Daniella Schuchmann bedanke ich mich für die gemeinsamen Labor- und Bürostunden. Für die stetige Hilfsbereitschaft möchte ich ihr und Dr. Andreas Kuczkowski besonders danken.

Ebenso bedanke ich mich bei M. Sc. Marlene Münch für die schönen Bürostunden.

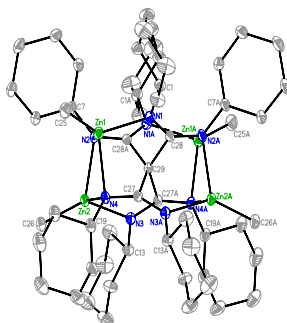
Ich bedanke mich neben allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Arbeitskreises, bei allen Forschungspraktikanten Sebastian Gondzik, Subhasis Chauduri, Benjamin Schütze, Georg Bendt und Rebekka Haack sowie allen AC-F Praktikanten für ihre gute Zusammenarbeit.

Frau Gudrun Bechmann und Dipl. Chem. Sven Range danke ich für die netten Gespräche zwischendurch.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Freund für ihre stetige Unterstützung.



### 8.1.1 {C[C(NCy)<sub>2</sub>ZnMe]<sub>4</sub>} 1



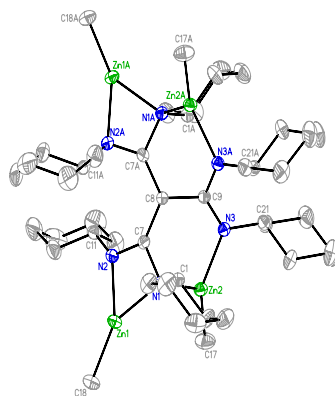
Identification code	sar_109
Empirical formula	C <sub>57</sub> H <sub>100</sub> N <sub>8</sub> Zn <sub>4</sub> * 2.5[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ] * 1.5[C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ]
Formula weight	1486.48 Da
Density (calculated)	0.925 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	3204
Temperature	173(2) K
Crystal size	0.26 x 0.18 x 0.13 mm
Crystal color	colorless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 27.9483(7) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 15.6718(4) Å <i>β</i> = 115.2140(10)° <i>c</i> = 26.9271(10) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	10670.4(6) Å <sup>3</sup>
Z	4
Cell measurement reflections used	9914
Cell measurement theta min/max	2.51° to 25.51°
Diffraction control software	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Diffraction measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffraction measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.53° to 28.31°
Completeness to theta = 28.31°	99.3 %
Index ranges	-37<= <i>h</i> <=37, -20<= <i>k</i> <=20, -35<= <i>l</i> <=33
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Absorption coefficient	0.923 mm <sup>-1</sup>
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Max. / min. transmission	0.75 / 0.64
R(merge) before/after correction	0.0913 / 0.0605
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	63763
Independent reflections	13204 [ <i>R</i> (int) = 0.0581]

Data / restraints / parameters	9719 / 0 / 529
Goodness-of-fit on $F^2$	1.064
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1174 \cdot P)^2 + 53.5346 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0738$ , $wR2 = 0.2168$
R indices (all data)	$R1 = 0.0989$ , $wR2 = 0.2344$
Extinction coefficient	0.00062(10)
Largest diff. peak and hole	0.769 and -0.584 $e\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for methyl groups) isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom
Disorder	The cyclohexane and benzene molecules refined with reduced SOF 0.5 together with the riding hydrogen atoms. In spite of the reduced SOFs of the solvent molecules, the ADPs still indicate severe disorder which could not be resolved.

Tab. 8.2 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	4155(1)	4933(1)	1565(1)	29(1)
Zn(2)	4971(1)	3580(1)	1518(1)	28(1)
N(1)	4367(1)	5287(2)	2404(1)	26(1)
N(2)	4957(1)	4947(2)	1661(1)	27(1)
N(3)	5519(1)	3238(2)	2333(1)	26(1)
N(4)	4297(1)	3572(2)	1702(1)	26(1)
C(1)	4029(2)	5935(3)	2489(2)	30(1)
C(2)	3478(2)	5570(3)	2344(2)	45(1)
C(3)	3109(2)	6250(4)	2403(3)	61(2)
C(4)	3075(2)	7024(4)	2052(3)	70(2)
C(5)	3622(2)	7393(3)	2203(3)	54(1)
C(6)	3995(2)	6733(3)	2143(2)	41(1)
C(7)	5085(2)	5587(3)	1330(2)	31(1)
C(8)	4906(2)	6484(3)	1396(2)	36(1)
C(9)	5068(2)	7140(3)	1077(2)	49(1)
C(10)	4816(3)	6904(4)	463(2)	59(2)
C(11)	4959(3)	5987(3)	378(2)	55(1)
C(12)	4814(2)	5344(3)	719(2)	41(1)
C(13)	5932(2)	2615(3)	2376(2)	30(1)
C(14)	5682(2)	1806(3)	2055(2)	39(1)
C(15)	6103(2)	1175(3)	2062(3)	54(1)
C(16)	6459(2)	1584(4)	1837(3)	66(2)
C(17)	6721(2)	2385(4)	2165(3)	60(2)
C(18)	6305(2)	3027(3)	2164(2)	44(1)
C(19)	3880(2)	2928(3)	1398(2)	32(1)
C(20)	4114(2)	2024(3)	1466(2)	38(1)
C(21)	3680(3)	1375(4)	1159(3)	61(2)
C(22)	3395(3)	1603(4)	549(3)	69(2)
C(23)	3182(2)	2510(4)	473(2)	62(2)
C(24)	3622(2)	3172(3)	791(2)	46(1)
C(25)	3525(2)	5367(3)	931(2)	46(1)
C(26)	4980(2)	3087(3)	843(2)	44(1)
C(27)	4531(1)	3612(2)	2254(2)	23(1)
C(28)	4776(1)	4910(2)	2788(2)	23(1)
C(29)	5000	4260(3)	2500	21(1)
C(41)	7515(6)	5182(15)	1390(11)	147(11)
C(42)	7302(6)	4312(9)	1369(7)	87(5)
C(43)	6764(7)	4316(10)	1246(10)	104(7)
C(44)	6439(7)	4824(16)	811(12)	143(10)
C(45)	6614(6)	5671(12)	745(8)	103(6)
C(46)	7185(7)	5704(13)	886(11)	138(10)
C(61)	4666(5)	9288(7)	-289(5)	64(3)

C(62)	4850(5)	9409(7)	328(5)	53(3)
C(63)	4937(5)	10352(7)	470(5)	55(3)
C(71)	6943(13)	8353(12)	997(7)	137(11)
C(72)	6444(8)	8258(10)	1014(10)	123(10)
C(73)	6349(4)	8677(15)	1417(6)	101(7)
C(74)	6763(6)	9035(7)	1857(7)	73(4)
C(75)	7276(4)	9067(8)	1890(5)	62(4)
C(76)	7397(5)	8791(12)	1465(6)	80(5)
C(81)	5319(18)	9263(16)	3100(8)	202(19)
C(82)	5575(8)	9381(10)	2712(12)	114(7)
C(83)	5277(10)	9246(10)	2167(10)	96(7)
C(91)	6799(8)	1107(11)	-414(8)	103(6)
C(92)	6815(7)	654(7)	82(6)	76(4)
C(93)	6972(6)	1164(8)	575(5)	76(4)
C(94)	6725(6)	2009(7)	478(5)	62(3)
C(95)	6736(5)	2477(7)	2(5)	59(3)
C(96)	6554(7)	1951(8)	-501(5)	75(4)

8.1.2  $\{[C(CNCy)_2ZnMe]_3(ZnMe)\} 3$ 

Tab. 8.3 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

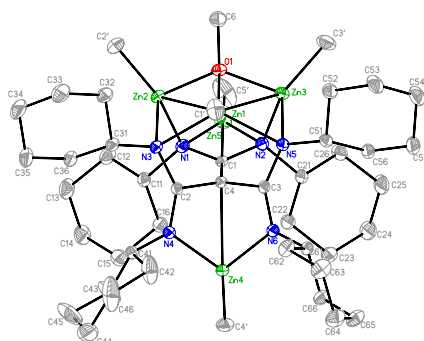
Identification code	sar_136m
Empirical formula	$C_{44}H_{78}N_6Zn_4 \cdot 2 [C_6H_{12}]$
Formula weight	1120.92 Da
Density (calculated)	$1.226 \text{ g cm}^{-3}$
F(000)	1200
Temperature	173(2) K
Crystal size	0.26 x 0.18 x 0.15 mm
Crystal color	colorless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 10.4638(7) \text{ Å } \alpha = 90^\circ$ $b = 14.5915(9) \text{ Å } \beta = 95.887(4)^\circ$ $c = 19.9999(12) \text{ Å } \gamma = 90^\circ$
Volume	$3037.5(3) \text{ Å}^3$
Z	2
Cell measurement reflections used	9961
Cell measurement theta min/max	$2.41^\circ$ to $24.09^\circ$
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	$1.73^\circ$ to $24.79^\circ$
Completeness to theta = $24.79^\circ$	99.5 %
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 17, -23 \leq l \leq 23$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	$1.598 \text{ mm}^{-1}$
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.53
R(merg) before/after correction	0.1455 / 0.0769
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	44047
Independent reflections	5212 [ $R(\text{int}) = 0.0769$ ]
Data / restraints / parameters	3740 / 0 / 293
Goodness-of-fit on $F^2$	1.049
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0399 \cdot P)^2 + 5.2518 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0425, wR2 = 0.0952$
R indices (all data)	$R1 = 0.0748, wR2 = 0.1122$



Largest diff. peak and hole	0.524 and -0.329 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for methyl groups) isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom
Disorder	Cyclohexane atoms C(31) to C(36) resp. C(41) to C(46) disordered over two sites with SOF 0.5 together with the riding hydrogen atoms and refined with isotropic displacement parameters

Tab. 8.4 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4069(1)	3210(1)	758(1)	39(1)
Zn(2)	5483(1)	1204(1)	1115(1)	35(1)
N(1)	3978(3)	2035(2)	1314(1)	31(1)
N(2)	5021(3)	3296(2)	1670(2)	36(1)
N(3)	5502(3)	576(2)	1986(1)	32(1)
C(1)	2801(4)	1512(3)	1418(2)	34(1)
C(2)	1637(4)	2129(3)	1443(2)	53(1)
C(3)	412(5)	1575(4)	1494(3)	67(2)
C(4)	185(5)	894(4)	925(3)	65(2)
C(5)	1325(5)	265(4)	908(3)	61(1)
C(6)	2546(4)	820(3)	850(2)	50(1)
C(7)	4671(4)	2475(3)	1878(2)	30(1)
C(8)	5000	2015(4)	2500	28(1)
C(9)	5000	987(4)	2500	30(1)
C(11)	6147(4)	3811(3)	1954(2)	40(1)
C(12)	5996(5)	4801(3)	1728(3)	60(1)
C(13)	7180(7)	5365(4)	1973(3)	89(2)
C(14)	8384(7)	4969(5)	1745(3)	93(2)
C(15)	8535(5)	3983(5)	1970(3)	82(2)
C(16)	7352(5)	3410(4)	1724(3)	60(1)
C(17)	6360(5)	1222(4)	306(2)	64(2)
C(18)	3582(6)	3795(4)	-96(2)	67(2)
C(21)	6070(4)	-347(3)	2036(2)	35(1)
C(22)	5427(4)	-1017(3)	1516(2)	45(1)
C(23)	6089(5)	-1945(3)	1569(3)	67(2)
C(24)	7505(5)	-1870(4)	1480(3)	71(2)
C(25)	8164(5)	-1198(3)	1981(3)	61(1)
C(26)	7492(4)	-263(3)	1939(2)	44(1)
C(31)	1391(18)	5796(12)	435(9)	117(5)
C(32)	2307(19)	5848(13)	1022(10)	131(6)
C(33)	2632(19)	6814(14)	1275(12)	128(8)
C(34)	1527(17)	7563(13)	1079(10)	132(6)
C(35)	453(19)	7363(15)	586(11)	130(7)
C(36)	520(20)	6289(16)	327(12)	134(7)
C(41)	2214(17)	6273(13)	284(9)	122(6)
C(42)	2843(14)	6338(11)	898(7)	89(4)
C(43)	2193(16)	7107(11)	1375(7)	84(4)
C(44)	1010(20)	7019(16)	1368(10)	153(7)
C(45)	145(16)	6938(12)	656(7)	90(4)
C(46)	890(19)	6571(14)	90(10)	122(6)

8.1.3  $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_3(ZnMe)(MeZnOMe)\}$  5

Tab. 8.5 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

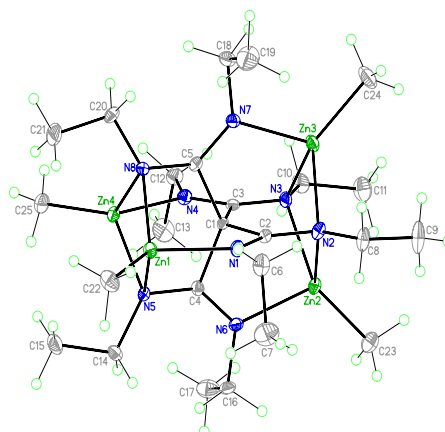
Identification code	sarah_086
Empirical formula	$C_{46}H_{84}N_6OZn_5 \cdot 1.25 [C_5H_{12}]$
Formula weight	1161.26 Da
Density (calculated)	$1.214 \text{ g cm}^{-3}$
F(000)	1236
Temperature	173(1) K
Crystal size	0.32 x 0.26 x 0.22 mm
Crystal color	colorless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$P \bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 12.8446(9) \text{ Å}$ $\alpha = 94.978(4)^\circ$ $b = 13.7719(10) \text{ Å}$ $\beta = 108.659(3)^\circ$ $c = 19.7904(13) \text{ Å}$ $\gamma = 103.379(4)^\circ$
Volume	$3177.3(4) \text{ Å}^3$
Z	2
Cell measurement reflections used	9892
Cell measurement theta min/max	$2.36^\circ$ to $27.99^\circ$
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Diffractometer measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	$1.54^\circ$ to $28.33^\circ$
Completeness to theta = $28.33^\circ$	97.7 %
Index ranges	$-17 \leq h \leq 16$ , $-18 \leq k \leq 18$ , $-26 \leq l \leq 26$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Absorption coefficient	$1.896 \text{ mm}^{-1}$
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Max. / min. transmission	0.79 / 0.65
R(merge) before/after correction	0.0925 / 0.0465
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Reflections collected	65125
Independent reflections	15491 [ $R(\text{int}) = 0.0484$ ]
Data / restraints / parameters	11685 / 0 / 577
Goodness-of-fit on $F^2$	1.011
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0622 \cdot P)^2 + 2.7454 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0408$ , $wR2 = 0.1062$
R indices (all data)	$R1 = 0.0623$ , $wR2 = 0.1204$
Extinction coefficient	0.00125(19)
Largest diff. peak and hole	0.859 and $-0.547 \text{ e Å}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5

Disorder	fold for methyl groups) isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom Three Pentan molecule carbon atoms C(71) to C(95) disordered over two sites with SOF 0.5 together with the riding hydrogen atoms
----------	--

Tab. 8.6 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	6897(1)	1106(1)	1499(1)	31(1)
Zn(2)	9015(1)	1295(1)	1040(1)	30(1)
Zn(3)	8373(1)	3348(1)	1926(1)	30(1)
Zn(4)	9559(1)	812(1)	3792(1)	24(1)
Zn(5)	11207(1)	3462(1)	2077(1)	35(1)
O(1)	7812(2)	2108(2)	1077(1)	32(1)
N(1)	10439(2)	1973(2)	1999(1)	27(1)
N(2)	10005(2)	3283(2)	2561(1)	26(1)
N(3)	8217(2)	234(2)	1581(1)	25(1)
N(4)	8885(2)	-141(2)	2826(1)	25(1)
N(5)	7542(2)	2310(2)	2493(1)	25(1)
N(6)	8338(2)	1568(2)	3577(1)	24(1)
C(1)	9830(2)	2215(2)	2443(1)	22(1)
C(1')	5356(3)	220(3)	1304(2)	50(1)
C(2)	8710(2)	419(2)	2320(1)	22(1)
C(2')	9174(3)	1155(3)	81(2)	49(1)
C(3)	8248(2)	1853(2)	2947(1)	22(1)
C(3')	8065(3)	4613(3)	1611(2)	49(1)
C(4)	9058(2)	1534(2)	2623(1)	22(1)
C(4')	10947(3)	998(3)	4632(2)	39(1)
C(5')	12328(4)	4437(3)	1850(3)	82(2)
C(6)	7179(3)	2320(3)	367(2)	47(1)
C(11)	11090(2)	1208(2)	2178(1)	28(1)
C(12)	11736(3)	1138(3)	1655(2)	40(1)
C(13)	12410(3)	352(3)	1809(2)	52(1)
C(14)	13234(3)	569(3)	2592(2)	47(1)
C(15)	12598(3)	662(3)	3112(2)	45(1)
C(16)	11933(3)	1456(2)	2954(2)	35(1)
C(21)	10249(2)	3794(2)	3312(1)	28(1)
C(22)	11253(3)	3563(2)	3872(2)	38(1)
C(23)	11463(4)	4094(3)	4632(2)	53(1)
C(24)	11688(4)	5237(3)	4662(2)	58(1)
C(25)	10714(4)	5486(3)	4094(2)	56(1)
C(26)	10497(3)	4936(2)	3336(2)	42(1)
C(31)	7786(2)	-819(2)	1160(1)	31(1)
C(32)	6966(3)	-843(2)	398(2)	42(1)
C(33)	6480(4)	-1935(3)	-25(2)	58(1)
C(34)	7433(4)	-2401(3)	-65(2)	59(1)
C(35)	8285(3)	-2340(3)	684(2)	48(1)
C(36)	8751(3)	-1249(2)	1101(2)	35(1)
C(41)	8583(2)	-1257(2)	2752(1)	28(1)
C(42)	7624(4)	-1638(3)	3016(3)	70(1)
C(43)	7362(5)	-2805(3)	2985(4)	97(2)
C(44)	8477(6)	-3081(3)	3390(2)	90(2)
C(45)	9387(5)	-2705(3)	3107(3)	83(2)
C(46)	9640(4)	-1556(3)	3172(3)	72(1)
C(51)	6682(2)	2713(2)	2704(1)	28(1)
C(52)	5790(3)	2866(2)	2026(2)	37(1)
C(53)	4926(3)	3336(3)	2215(2)	47(1)
C(54)	5509(3)	4320(3)	2751(2)	54(1)
C(55)	6395(3)	4164(3)	3430(2)	44(1)
C(56)	7267(2)	3719(2)	3231(2)	31(1)
C(61)	7581(2)	1595(2)	3995(1)	25(1)
C(62)	6572(2)	647(2)	3733(2)	34(1)
C(63)	5807(3)	651(3)	4191(2)	46(1)

C(64)	6493(3)	730(3)	4991(2)	48(1)
C(65)	7506(3)	1668(3)	5251(2)	43(1)
C(66)	8258(2)	1674(2)	4794(1)	32(1)
C(71)	5000	5000	0	106(6)
C(72)	4695(13)	5416(12)	221(9)	116(4)
C(73)	4884(16)	5538(15)	824(11)	145(6)
C(74)	4506(16)	6096(15)	1066(10)	146(6)
C(81)	9640(20)	4405(16)	9862(14)	176(8)
C(82)	9652(17)	4203(15)	9381(11)	153(7)
C(83)	8820(20)	3232(19)	8748(13)	199(9)
C(84)	8666(15)	2713(14)	8006(9)	138(5)
C(85)	7380(20)	2530(20)	7646(14)	221(11)
C(91)	4640(30)	4050(20)	4772(16)	254(13)
C(92)	4437(19)	3144(18)	4891(13)	173(8)
C(93)	4740(30)	3080(20)	5584(17)	227(12)
C(94)	4856(18)	2455(17)	5952(12)	161(7)
C(95)	5660(19)	2508(17)	6732(13)	190(8)

8.1.4  $\{[C(NEt)_2ZnMe]_4\} 6$ 

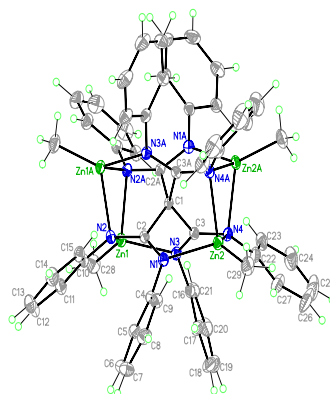
Tab. 8.7 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_222m
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> N <sub>8</sub> Zn <sub>4</sub>
Formula weight	726.23 Da
Density (calculated)	1.504 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	756
Temperature	103(2) K
Crystal size	0.36 x 0.32 x 0.28 mm
Crystal color	colorless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.7097(4) Å <i>b</i> = 11.7102(4) Å <i>c</i> = 11.8034(4) Å
Volume	1603.31(9) Å <sup>3</sup>
Z	2
Cell measurement reflections used	9868
Cell measurement theta min/max	2.40° to 30.61°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.73° to 30.60°
Completeness to theta = 30.60°	97.2 %
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	2.983 mm <sup>-1</sup>
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	075 / 0.56
R(merge) before/after correction	0.0699 / 0.0322
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	25594
Independent reflections	9582 [ <i>R</i> (int) = 0.0231]
Data / restraints / parameters	8634 / 0 / 334
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.043

Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0232 \cdot \text{P})^2 + 0.8125 \cdot \text{P}]$ where $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0215$ , $wR2 = 0.0533$
R indices (all data)	$R1 = 0.0255$ , $wR2 = 0.0545$
Largest diff. peak and hole	0.680 and -0.344 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for methyl groups) isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom
Remarks	The molecule adopts a conformational chiral structure with the racemic mixture in the crystal.

Tab. 8.8 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	9323(1)	1771(1)	3920(1)	12(1)
Zn(2)	5849(1)	3847(1)	2809(1)	13(1)
Zn(3)	5297(1)	1193(1)	1921(1)	13(1)
Zn(4)	9559(1)	2427(1)	1353(1)	12(1)
N(1)	7580(1)	1779(1)	4350(1)	12(1)
N(2)	5703(1)	2191(1)	3518(1)	13(1)
N(3)	5922(1)	2784(1)	1237(1)	11(1)
N(4)	7920(1)	2716(1)	671(1)	12(1)
N(5)	9442(1)	3315(1)	2978(1)	9(1)
N(6)	7651(1)	4242(1)	3106(1)	12(1)
N(7)	6864(1)	437(1)	1873(1)	12(1)
N(8)	8955(1)	947(1)	2264(1)	11(1)
C(1)	7504(1)	2311(1)	2504(1)	9(1)
C(2)	6842(1)	2071(1)	3590(1)	11(1)
C(3)	7053(1)	2648(1)	1334(1)	10(1)
C(4)	8299(1)	3418(1)	2910(1)	10(1)
C(5)	7820(1)	1086(1)	2173(1)	10(1)
C(6)	7321(1)	1511(1)	5515(1)	18(1)
C(7)	7563(2)	2574(2)	6330(1)	33(1)
C(8)	4958(1)	1946(1)	4468(1)	19(1)
C(9)	3770(1)	2272(2)	4182(2)	29(1)
C(10)	5386(1)	3123(1)	183(1)	17(1)
C(11)	4157(1)	3350(2)	382(1)	25(1)
C(12)	7867(1)	2962(1)	-530(1)	15(1)
C(13)	8246(1)	4222(1)	-686(1)	24(1)
C(14)	10298(1)	4273(1)	3396(1)	15(1)
C(15)	11499(1)	3907(1)	3317(1)	20(1)
C(16)	8078(1)	5458(1)	3385(1)	14(1)
C(17)	8311(1)	6078(1)	2312(1)	22(1)
C(18)	6743(1)	-816(1)	1626(1)	17(1)
C(19)	6490(2)	-1422(1)	2703(2)	30(1)
C(20)	9371(1)	-152(1)	1919(1)	16(1)
C(21)	10661(1)	-58(1)	2139(2)	23(1)
C(22)	10458(1)	1567(1)	5140(1)	20(1)
C(23)	4929(1)	5136(1)	3088(2)	26(1)
C(24)	3870(1)	179(2)	1499(2)	26(1)
C(25)	10847(1)	2557(1)	335(1)	20(1)

8.1.5  $C[C(NPh)_2ZnMe]_4$  8

Tab. 8.9 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

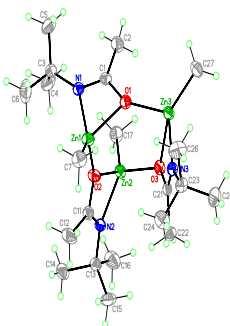
Identification code	sar_334m
Empirical formula	$C_{57}H_{52}N_8Zn_4 \cdot C_7H_8$
Formula weight	1202.68 Da
Density (calculated)	$1.415 \text{ g cm}^{-3}$
F(000)	2480
Temperature	103(1) K
Crystal size	0.22 x 0.18 x 0.13 mm
Crystal color	pale yellow
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
Unit cell dimensions	$a = 22.1716(8) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.6427(5) \text{ Å}$ $\beta = 110.926(2)^\circ$ $c = 17.4266(6) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$5645.3(3) \text{ Å}^3$
Z	4
Cell measurement reflections used	9866
Cell measurement theta min/max	$2.76^\circ$ to $30.09^\circ$
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	$1.63^\circ$ to $30.08^\circ$
Completeness to theta = $30.08^\circ$	99.2 %
Index ranges	$-30 \leq h \leq 31$ , $-22 \leq k \leq 17$ , $-24 \leq l \leq 24$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	$1.727 \text{ mm}^{-1}$
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.60
R(merg) before/after correction	0.0636 / 0.0442
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	33112
Independent reflections	8231 [ $R(\text{int}) = 0.0291$ ]
Data / restraints / parameters	6122 / 0 / 328
Goodness-of-fit on $F^2$	1.032
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (.0383 \cdot P)^2 + 14.9434 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0340$ , $wR2 = 0.0822$
R indices (all data)	$R1 = 0.0557$ , $wR2 = 0.0968$
diff. peak and hole	0.840 and -0.581 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom. Restraints/Constraints: Ring carbon atoms of toluene C(31-36) fitted to a regular hexagon, distance 1.39 Å
Disorder	Toluene carbon atoms C(31) to C(37) refined isotropic and disordered over two sites with occupancies 0.5 together with the riding hydrogen atoms

Tab. 8.10 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn(1)	4503(1)	1008(1)	1548(1)	16(1)
Zn(2)	5575(1)	3991(1)	2133(1)	17(1)
N(1)	5824(1)	2686(1)	1993(1)	16(1)
N(2)	5525(1)	1218(1)	2223(1)	15(1)
N(3)	4284(1)	2310(1)	1169(1)	16(1)
N(4)	4558(1)	3777(1)	1670(1)	17(1)
C(1)	5000	2499(2)	2500	14(1)
C(2)	5509(1)	2075(1)	2208(1)	14(1)
C(3)	4563(1)	2920(1)	1692(1)	14(1)
C(4)	6274(1)	2533(1)	1591(1)	17(1)
C(5)	6126(1)	2014(1)	898(1)	22(1)
C(6)	6586(1)	1873(2)	544(1)	30(1)
C(7)	7184(1)	2262(2)	860(2)	33(1)
C(8)	7321(1)	2813(2)	1523(1)	27(1)
C(9)	6864(1)	2951(1)	1886(1)	21(1)
C(10)	6045(1)	744(1)	2120(1)	18(1)
C(11)	5908(1)	63(1)	1577(1)	24(1)
C(12)	6407(1)	-416(2)	1493(2)	31(1)
C(13)	7042(1)	-218(2)	1957(2)	33(1)
C(14)	7181(1)	442(2)	2522(2)	30(1)
C(15)	6682(1)	926(1)	2618(1)	19(1)
C(16)	3964(1)	2478(1)	312(1)	18(1)
C(17)	4318(1)	2795(1)	-142(1)	25(1)
C(18)	4014(1)	2922(2)	-984(1)	32(1)
C(19)	3365(1)	2745(2)	-1362(1)	34(1)
C(20)	3020(1)	2416(2)	-911(1)	31(1)
C(21)	3318(1)	2266(1)	-72(1)	23(1)
C(22)	4093(1)	4254(1)	1021(1)	22(1)
C(23)	3436(1)	4122(2)	860(1)	26(1)
C(24)	2985(1)	4646(2)	277(2)	41(1)
C(25)	3186(2)	5271(2)	-130(2)	52(1)
C(26)	3835(2)	5399(2)	43(2)	52(1)
C(27)	4296(1)	4890(2)	618(2)	35(1)
C(28)	4049(1)	64(2)	848(1)	30(1)
C(29)	6086(1)	4964(2)	2023(2)	31(1)
C(31)	4565(2)	7148(3)	2144(3)	42(1)
C(32)	4656(2)	8029(2)	2176(4)	81(3)
C(33)	5250(2)	8373(2)	2651(4)	93(3)
C(34)	5754(2)	7836(3)	3095(3)	66(2)
C(35)	5663(2)	6956(3)	3063(3)	48(1)
C(36)	5069(2)	6612(2)	2588(3)	37(1)
C(37)	3920(4)	6810(5)	1618(5)	61(2)



8.1.6 [MeZnOC(Me)N<sup>*i*</sup>Pr]<sub>4</sub> 9

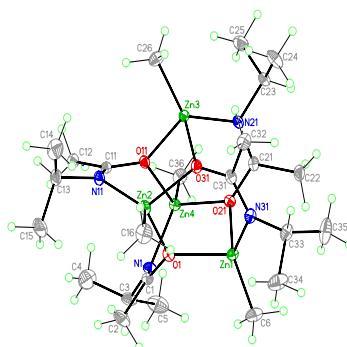
Tab. 8.11 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_257m
Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Zn <sub>3</sub>
Formula weight	583.71 Da
Density (calculated)	1.333 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	612
Temperature	203(1) K
Crystal size	0.36 x 0.32 x 0.26 mm
Crystal color	colorless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.0753(4) Å $\alpha$ = 75.062(2)° <i>b</i> = 12.3820(5) Å $\beta$ = 76.2642(2)° <i>c</i> = 14.3193(6) Å
Volume	1453.84(11) Å <sup>3</sup>
Z	2
Cell measurement reflections used	9944
Cell measurement theta min/max	2.40° to 25.41°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.49° to 25.43°
Completeness to theta = 25.43°	99.7 %
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	2.477 mm <sup>-1</sup>
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.74 / 0.61
R(merg) before/after correction	0.0599 / 0.0309
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	17582
Independent reflections	5350 [ <i>R</i> (int) = 0.0190]
Data / restraints / parameters	4613 / 0 / 271
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.059
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0348 \cdot P)^2 + 1.2797 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0283, <i>wR</i> 2 = 0.0696
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0369, <i>wR</i> 2 = 0.0767
Largest diff. peak and hole	0.510 and -0.258 eÅ <sup>-3</sup>

Treatment of hydrogen atoms

Riding model on idealized geometries with the 1.5 fold  
isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of  
the corresponding carbon atomTab. 8.12 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	2714(1)	7416(1)	8990(1)	40(1)
Zn(2)	4834(1)	9614(1)	7187(1)	36(1)
Zn(3)	5786(1)	6612(1)	6724(1)	39(1)
O(1)	4977(2)	6603(2)	8152(1)	39(1)
O(2)	2913(2)	8975(2)	8200(1)	43(1)
O(3)	5027(2)	8602(1)	6234(1)	37(1)
N(1)	4683(2)	7004(2)	9592(2)	36(1)
N(2)	2616(2)	10728(2)	7320(2)	36(1)
N(3)	3763(2)	7374(2)	6186(2)	35(1)
C(1)	5656(3)	6616(2)	8863(2)	36(1)
C(2)	7409(3)	6192(3)	8730(2)	57(1)
C(3)	5026(3)	7191(2)	10485(2)	42(1)
C(4)	5702(5)	8233(3)	10229(3)	68(1)
C(5)	6114(5)	6133(3)	11022(3)	66(1)
C(6)	3435(5)	7471(5)	11145(3)	99(2)
C(7)	736(3)	6971(3)	9334(3)	58(1)
C(11)	1952(3)	10002(2)	7959(2)	40(1)
C(12)	263(4)	10172(3)	8440(3)	65(1)
C(13)	1897(3)	11981(2)	6962(2)	44(1)
C(14)	1260(4)	12637(3)	7802(3)	59(1)
C(15)	611(5)	12187(3)	6372(3)	73(1)
C(16)	3257(5)	12422(3)	6306(3)	74(1)
C(17)	6839(3)	9665(3)	7429(2)	52(1)
C(21)	3849(3)	8435(2)	5966(2)	34(1)
C(22)	2796(4)	9475(2)	5418(2)	46(1)
C(23)	2584(3)	6922(2)	5966(2)	44(1)
C(24)	893(4)	7610(3)	6271(3)	62(1)
C(25)	2913(4)	6867(3)	4883(3)	65(1)
C(26)	2813(5)	5695(3)	6580(3)	70(1)
C(27)	7829(4)	5584(3)	6276(3)	58(1)

8.1.7 [MeZnOC(Me)N<sup>t</sup>Bu]<sub>3</sub> 10

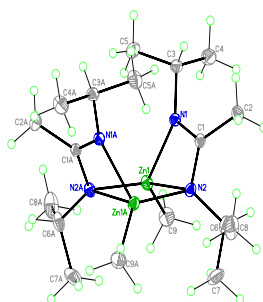
Tab. 8.13 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_309m
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>52</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>4</sub>
Formula weight	722.18 Da
Density (calculated)	1.440 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	752
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.36 x 0.32 x 0.25 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.3409(5) Å $\alpha$ = 74.605(2)° <i>b</i> = 11.8633(5) Å $\beta$ = 82.448(2)° <i>c</i> = 13.2487(5) Å $\gamma$ = 76.447(2)°
Volume	1666.11(12) Å <sup>3</sup>
Z	2
Cell measurement reflections used	9844
Cell measurement theta min/max	2.70° to 28.36°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.60° to 28.37°
Completeness to theta = 28.37°	98.5 %
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	2.876 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.52
R(merg) before/after correction	0.0772 / 0.0331
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	22481
Independent reflections	8223 [ <i>R</i> (int) = 0.0225]
Data / restraints / parameters	7604 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.085
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0203 \cdot P)^2 + 0.8428 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0197, <i>wR</i> 2 = 0.0501

R indices (all data)	$R1 = 0.0224$ , $wR2 = 0.0515$
Largest diff. peak and hole	0.484 and -0.454 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom

Tab. 8.14 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	7623(1)	2400(1)	672(1)	13(1)
Zn(2)	6386(1)	2862(1)	3125(1)	14(1)
Zn(3)	7609(1)	-106(1)	3584(1)	12(1)
Zn(4)	9972(1)	1175(1)	2267(1)	11(1)
N(1)	9738(1)	2989(1)	1856(1)	14(1)
O(1)	7716(1)	3157(1)	1878(1)	14(1)
C(1)	8644(1)	3634(1)	1850(1)	14(1)
C(2)	8331(2)	4951(1)	1798(1)	25(1)
C(3)	10791(1)	3568(1)	1705(1)	19(1)
C(4)	11263(2)	3472(2)	2746(1)	36(1)
C(5)	11767(2)	2993(2)	988(2)	32(1)
C(6)	8348(2)	3239(2)	-676(1)	24(1)
N(11)	7482(1)	2375(1)	4322(1)	14(1)
O(11)	8748(1)	1014(1)	3570(1)	12(1)
C(11)	8541(1)	1684(1)	4239(1)	12(1)
C(12)	9588(1)	1584(1)	4866(1)	17(1)
C(13)	7182(1)	2995(1)	5184(1)	19(1)
C(14)	5945(2)	2808(2)	5715(1)	29(1)
C(15)	7198(2)	4312(2)	4766(1)	32(1)
C(16)	4814(2)	4003(2)	2921(1)	27(1)
N(21)	8354(1)	-891(1)	2395(1)	13(1)
O(21)	8789(1)	833(1)	1380(1)	12(1)
C(21)	8610(1)	-236(1)	1478(1)	12(1)
C(22)	8718(1)	-627(1)	467(1)	17(1)
C(23)	8272(1)	-2143(1)	2518(1)	16(1)
C(24)	6954(2)	-2260(1)	2726(1)	26(1)
C(25)	9036(2)	-2927(1)	3408(1)	25(1)
C(26)	6935(2)	-812(1)	4995(1)	22(1)
N(31)	6012(1)	1885(1)	1033(1)	14(1)
O(31)	6390(1)	1302(1)	2736(1)	13(1)
C(31)	5722(1)	1351(1)	1989(1)	13(1)
C(32)	4635(1)	780(2)	2346(1)	21(1)
C(33)	5212(1)	2085(1)	182(1)	18(1)
C(34)	4910(2)	3413(2)	-336(1)	28(1)
C(35)	5837(2)	1368(2)	-604(1)	33(1)
C(36)	11498(1)	-52(1)	2429(1)	18(1)

8.1.8  $[\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}]_2$  12

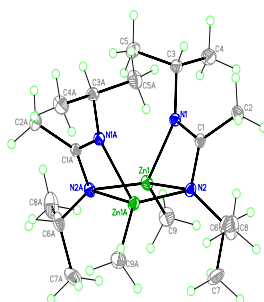
Tab. 8.15 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_000
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Zn}_2$
Formula weight	443.28 Da
Density (calculated)	$1.283\text{ g cm}^{-3}$
F(000)	944
Temperature	173(2) K
Crystal size	0.42 x 0.36 x 0.32 mm
Crystal color	colorless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	tetragonal
Space group	$P 4_32_12$
Unit cell dimensions	$a = 11.3479(17)\text{ Å } \alpha = 90^\circ$ $b = 11.3479(17)\text{ Å } \beta = 90^\circ$ $c = 17.819(3)\text{ Å } \gamma = 90^\circ$
Volume	$2294.7(6)\text{ Å}^3$
Z	4
Cell measurement reflections used	988
Cell measurement theta min/max	2.25° to 27.42
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Diffractometer measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	2.13° to 29.56°
Completeness to theta = 29.56°	92.0 %
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 20$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Absorption coefficient	$2.097\text{ mm}^{-1}$
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006
Max. / min. transmission	0.75 / 0.57
R(merg) before/after correction	0.0992 / 0.0602
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Structure refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	28156
Independent reflections	2975 [ $R(\text{int}) = 0.0422$ ]
Data / restraints / parameters	2721 / 0 / 110
Goodness-of-fit on $F^2$	1.046
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0262 \cdot \text{P})^2 + 0.3912 \cdot \text{P}]$ where $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0229, wR2 = 0.0533$
R indices (all data)	$R1 = 0.0279, wR2 = 0.0551$
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881
Absolute structure parameter	0.009(13)

Extinction coefficient	0.0017(2)
Largest diff. peak and hole	0.273 and -0.239 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for methyl groups) isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom

Tab. 8.16 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn(1)	5284(1)	4895(1)	799(1)	24(1)
N(1)	4816(1)	3226(1)	507(1)	20(1)
N(2)	6010(1)	4057(1)	-351(1)	22(1)
C(1)	5525(1)	3056(1)	-57(1)	20(1)
C(2)	5826(2)	1854(2)	-363(1)	32(1)
C(3)	4101(2)	2301(2)	857(1)	26(1)
C(4)	4802(2)	1627(2)	1445(1)	40(1)
C(5)	3023(2)	2871(2)	1202(1)	39(1)
C(6)	7196(2)	3987(2)	-700(1)	33(1)
C(7)	7870(2)	5102(2)	-498(1)	46(1)
C(8)	7158(2)	3801(2)	-1547(1)	51(1)
C(9)	6450(2)	5240(2)	1587(1)	39(1)

8.1.9  $\{[{}^t\text{BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnI}\}_2$  15

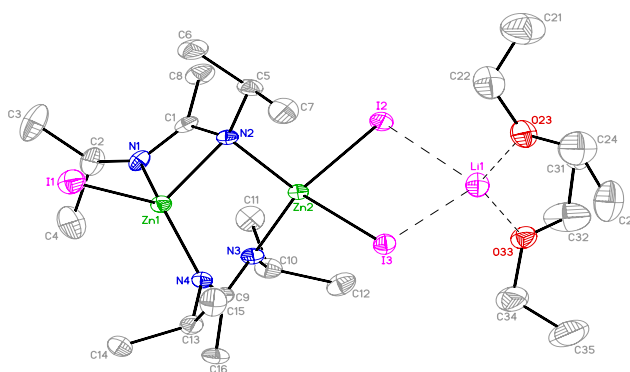
Tab. 8.17 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	schulz10
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub>
Formula weight	751.17
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 9.9516(8) Å $\alpha$ = 91.415(6)° b = 10.7946(8) Å $\beta$ = 107.994(6)° c = 14.6318(12) Å $\gamma$ = 97.242(6)°
Volume	1479.6(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.686 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.723 mm <sup>-1</sup>
F(000)	744
Crystal size	0.21 x 0.17 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.39 to 25.63°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	20535
Independent reflections	5518 [R(int) = 0.0650]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6636 and 0.5086
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5518 / 0 / 271
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.006
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0795
R indices (all data)	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0826
Largest diff. peak and hole	0.975 and -1.286 e.Å <sup>-3</sup>

Tab. 8.18 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
I(1)	2867(1)	7570(1)	5536(1)	43(1)
Zn(1)	4288(1)	5784(1)	5480(1)	20(1)
N(1)	3711(3)	4257(3)	6190(2)	22(1)
N(2)	3707(3)	4028(2)	4657(2)	19(1)
C(1)	3515(3)	3433(3)	5483(3)	22(1)
C(2)	3460(4)	4061(4)	7131(3)	32(1)
C(3)	3290(4)	1986(3)	5528(3)	26(1)
C(4)	2414(4)	3869(3)	3765(3)	25(1)
C(21)	4535(5)	4948(5)	7921(3)	46(1)
C(22)	1941(5)	4336(5)	7013(3)	43(1)
C(31)	1982(5)	1481(4)	5848(3)	39(1)
C(32)	3091(5)	1284(4)	4556(3)	36(1)
C(33)	4669(4)	1644(3)	6255(3)	33(1)
C(41)	2570(5)	4959(5)	3147(3)	49(1)
C(42)	1037(4)	3898(4)	4022(3)	36(1)
I(1A)	2541(1)	12940(1)	-137(1)	40(1)
Zn(1A)	986(1)	10840(1)	-319(1)	20(1)
N(1A)	1670(3)	9309(2)	-814(2)	20(1)
N(2A)	1177(3)	9228(3)	589(2)	20(1)
C(1A)	1631(3)	8610(3)	-104(2)	19(1)
C(2A)	2151(4)	8999(3)	-1647(3)	25(1)
C(3A)	1956(3)	7234(3)	-50(3)	22(1)
C(4A)	2139(4)	9269(4)	1616(3)	29(1)
C(21A)	978(5)	9015(4)	-2591(3)	38(1)
C(22A)	3453(5)	9951(5)	-1595(4)	46(1)
C(31A)	927(4)	6463(3)	-960(3)	34(1)
C(32A)	3544(4)	7174(4)	51(3)	33(1)
C(33A)	1654(4)	6554(3)	797(3)	31(1)
C(41A)	2833(5)	10613(4)	1942(3)	43(1)
C(42A)	1364(5)	8736(4)	2304(3)	42(1)



8.1.10  $[\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnI}]_2\text{LiI}(\text{OEt}_2)_2$  16

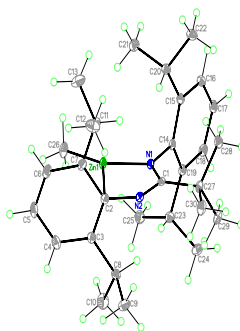
Tab. 8.19 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_140m
Empirical formula	$\text{C}_{24} \text{H}_{54} \text{N}_4 \text{I}_3 \text{Li} \text{O}_2 \text{Zn}_2$
Formula weight	949.09 Da
Density (calculated)	$1.659 \text{ g cm}^{-3}$
F(000)	1856
Temperature	173(1) K
Crystal size	$0.28 * 0.08 * 0.05 \text{ mm}$
Crystal color	colorless
Crystal description	rod
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P 2_1 2_1 2_1$
Unit cell dimensions	$a = 14.0039(4) \text{ \AA} \alpha = 90^\circ$ $b = 15.3589(4) \text{ \AA} \beta = 90^\circ$ $c = 17.6619(5) \text{ \AA} \gamma = 90^\circ$
Volume	$3798.80(18) \text{ \AA}^3$
Z	4
Cell measurement reflections used	9222
Cell measurement theta min/max	$2.28^\circ$ to $26.82^\circ$
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	$1.86^\circ$ to $30.37^\circ$
Completeness to theta = $30.37^\circ$	98.4 %
Index ranges	$-19 \leq h \leq 19, -21 \leq k \leq 21, -22 \leq l \leq 24$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	$3.724 \text{ mm}^{-1}$
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.43
R(merg) before/after correction	0.1247 / 0.0704
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	76873
Independent reflections	11178 [ $R(\text{int}) = 0.0581$ ]
Data / restraints / parameters	9066 / 0 / 325
Goodness-of-fit on $F^2$	1.020
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.029 * P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0303, wR2 = 0.0592$

R indices (all data)	$R1 = 0.0466$ , $wR2 = 0.0642$
Absolute structure parameter	0.012(12)
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881
Largest diff. peak and hole	0.483 and -0.819 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for methyl groups) isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom

Tab. 8.20 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
I(1)	-366(1)	6783(1)	883(1)	53(1)
I(2)	4109(1)	3924(1)	235(1)	39(1)
I(3)	3866(1)	5449(1)	2136(1)	39(1)
Zn(1)	795(1)	5545(1)	1150(1)	29(1)
Zn(2)	2750(1)	4655(1)	1123(1)	26(1)
Li(1)	5326(5)	4577(4)	1394(4)	46(2)
N(1)	568(2)	4572(2)	357(2)	33(1)
N(2)	1925(2)	5339(2)	368(1)	28(1)
N(3)	1879(2)	3901(2)	1742(2)	30(1)
N(4)	1146(2)	5142(2)	2172(1)	32(1)
C(1)	1351(2)	4717(2)	1(2)	31(1)
C(2)	-135(3)	3900(3)	151(2)	50(1)
C(3)	-839(4)	4283(3)	-420(3)	85(2)
C(4)	-625(3)	3593(3)	861(3)	71(1)
C(5)	2420(3)	5985(2)	-130(2)	40(1)
C(6)	1734(3)	6415(3)	-678(2)	55(1)
C(7)	2858(3)	6675(3)	372(3)	65(1)
C(8)	1669(3)	4273(3)	-712(2)	49(1)
C(9)	1382(2)	4308(2)	2271(2)	30(1)
C(10)	2030(3)	2944(2)	1769(2)	41(1)
C(11)	1895(3)	2547(2)	1002(2)	49(1)
C(12)	3014(3)	2738(3)	2098(2)	53(1)
C(13)	888(3)	5685(3)	2839(2)	42(1)
C(14)	-194(3)	5722(3)	2977(2)	56(1)
C(15)	1304(3)	6585(3)	2742(3)	59(1)
C(16)	1060(3)	3821(3)	2973(2)	51(1)
C(21)	6477(6)	5838(5)	-357(4)	117(2)
C(22)	5844(4)	5950(3)	306(3)	78(2)
O(23)	6171(2)	5460(2)	971(2)	55(1)
C(24)	6917(5)	5900(4)	1355(4)	96(2)
C(25)	7191(4)	5443(3)	2039(4)	91(2)
C(31)	6750(3)	3189(3)	958(3)	61(1)
C(32)	6445(5)	2984(4)	1730(3)	102(2)
O(33)	5794(2)	3614(2)	2020(2)	48(1)
C(34)	5443(4)	3378(4)	2768(3)	74(2)
C(35)	6154(5)	3464(5)	3359(3)	111(2)

8.1.11 [<sup>t</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]ZnMe 18

Tab. 8.21 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

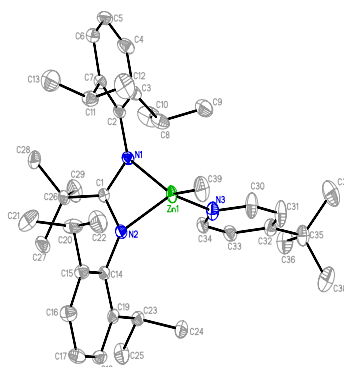
Identification code	sar_260m
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> Zn
Formula weight	500.06 Da
Density (calculated)	1.173 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	1080
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.28 x 0.23 x 0.15 mm
Crystal color	colorless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.5876(4) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 16.9607(8) Å <i>β</i> = 103.911(2)° <i>c</i> = 17.9403(8) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	2831.8(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Cell measurement reflections used	9968
Cell measurement theta min/max	2.34° to 27.47°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.68° to 27.49°
Completeness to theta = 27.49°	99.4 %
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.886 mm <sup>-1</sup>
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.67
R(merg) before/after correction	0.0419 / 0.0299
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	29178
Independent reflections	6459 [ <i>R</i> (int) = 0.0207]
Data / restraints / parameters	5563 / 0 / 298
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.035
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0360 \cdot P)^2 + 1.3402 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0262, <i>wR</i> 2 = 0.0669
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0343, <i>wR</i> 2 = 0.0714
Largest diff. peak and hole	0.494 and -0.347 eÅ <sup>-3</sup>

Treatment of hydrogen atoms

Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for methyl and hydroxy groups) isotropic displacement parameters of the equivalent  $U_{ij}$  of the corresponding carbon atom

Tab. 8.22 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	3132(1)	1781(1)	2188(1)	16(1)
N(1)	2872(1)	1800(1)	3209(1)	13(1)
N(2)	1453(1)	672(1)	2986(1)	14(1)
C(1)	2067(1)	1225(1)	3448(1)	13(1)
C(2)	1673(1)	620(1)	2243(1)	15(1)
C(3)	2843(1)	158(1)	2124(1)	18(1)
C(4)	2937(2)	7(1)	1376(1)	24(1)
C(5)	1924(2)	304(1)	752(1)	27(1)
C(6)	821(2)	773(1)	868(1)	24(1)
C(7)	681(2)	952(1)	1606(1)	19(1)
C(8)	3895(1)	-204(1)	2809(1)	20(1)
C(9)	3306(2)	-984(1)	3036(1)	30(1)
C(10)	5400(2)	-317(1)	2682(1)	37(1)
C(11)	-562(2)	1451(1)	1724(1)	22(1)
C(12)	-1936(2)	961(1)	1589(1)	36(1)
C(13)	-807(2)	2180(1)	1214(1)	36(1)
C(14)	3553(1)	2453(1)	3667(1)	14(1)
C(15)	2784(1)	3159(1)	3684(1)	16(1)
C(16)	3474(2)	3785(1)	4125(1)	20(1)
C(17)	4893(2)	3731(1)	4531(1)	20(1)
C(18)	5665(2)	3056(1)	4470(1)	20(1)
C(19)	5029(1)	2412(1)	4036(1)	16(1)
C(20)	1254(1)	3263(1)	3206(1)	19(1)
C(21)	1286(2)	3681(1)	2450(1)	26(1)
C(22)	285(2)	3721(1)	3621(1)	25(1)
C(23)	5948(1)	1709(1)	3937(1)	19(1)
C(24)	6992(2)	1438(1)	4679(1)	26(1)
C(25)	6795(2)	1900(1)	3332(1)	28(1)
C(26)	3844(2)	2178(1)	1342(1)	27(1)
C(27)	1873(1)	1154(1)	4275(1)	16(1)
C(28)	1149(2)	1877(1)	4532(1)	22(1)
C(29)	3338(2)	1015(1)	4837(1)	22(1)

8.1.12 [<sup>t</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]ZnMe(<sup>t</sup>BuPy) 19

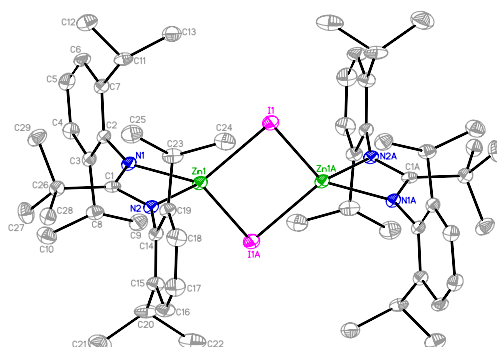
Tab. 8.23 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_298m
Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>59</sub> N <sub>3</sub> Zn
Formula weight	635.26 Da
Density (calculated)	1.122 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	1376
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.36 x 0.32 x 0.25 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.5083(4) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 26.5691(10) Å <i>β</i> = 103.2240(10)° <i>c</i> = 13.8378(5) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	3761.0(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Cell measurement reflections used	9866
Cell measurement theta min/max	2.15° to 28.26°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.53° to 28.26°
Completeness to theta = 28.26°	97.3 %
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 35, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.681 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.65
R(merg) before/after correction	0.0568 / 0.0353
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	30921
Independent reflections	9058 [ <i>R</i> (int) = 0.0210]
Data / restraints / parameters	7913 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0317 \cdot P)^2 + 1.7496 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0321, <i>wR</i> 2 = 0.0742

R indices (all data)	$R1 = 0.0390$ , $wR2 = 0.0766$
Largest diff. peak and hole	0.352 and -0.295 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom.

Tab. 8.24 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4136(1)	1320(1)	3636(1)	18(1)
N(1)	4786(1)	1844(1)	2729(1)	15(1)
N(2)	4152(1)	1079(1)	2219(1)	16(1)
N(3)	5945(1)	1058(1)	4525(1)	23(1)
C(1)	4591(1)	1521(1)	1964(1)	14(1)
C(2)	5080(1)	2367(1)	2738(1)	17(1)
C(3)	6352(1)	2545(1)	3161(1)	21(1)
C(4)	6581(2)	3064(1)	3184(1)	27(1)
C(5)	5588(2)	3403(1)	2825(1)	28(1)
C(6)	4330(2)	3230(1)	2468(1)	26(1)
C(7)	4048(1)	2716(1)	2429(1)	20(1)
C(8)	7438(1)	2189(1)	3648(1)	26(1)
C(9)	7600(2)	2198(1)	4780(1)	33(1)
C(10)	8752(2)	2297(1)	3388(2)	41(1)
C(11)	2642(1)	2540(1)	2130(1)	26(1)
C(12)	2041(2)	2556(1)	3034(1)	42(1)
C(13)	1788(2)	2830(1)	1265(1)	44(1)
C(14)	3501(1)	681(1)	1620(1)	17(1)
C(15)	2184(1)	734(1)	1101(1)	22(1)
C(16)	1547(1)	322(1)	583(1)	26(1)
C(17)	2163(1)	-138(1)	581(1)	26(1)
C(18)	3445(1)	-191(1)	1102(1)	22(1)
C(19)	4128(1)	212(1)	1623(1)	17(1)
C(20)	1440(2)	1224(1)	1112(1)	31(1)
C(21)	758(2)	1403(1)	69(2)	44(1)
C(22)	453(2)	1178(1)	1761(1)	45(1)
C(23)	5534(1)	142(1)	2185(1)	19(1)
C(24)	5577(2)	-102(1)	3198(1)	26(1)
C(25)	6350(2)	-162(1)	1606(1)	30(1)
C(26)	5002(1)	1625(1)	975(1)	18(1)
C(27)	4708(2)	1189(1)	232(1)	30(1)
C(28)	4366(2)	2098(1)	441(1)	30(1)
C(29)	6496(2)	1694(1)	1236(1)	31(1)
C(30)	6040(2)	1000(1)	5503(1)	32(1)
C(31)	7174(2)	850(1)	6154(1)	34(1)
C(32)	8303(1)	759(1)	5822(1)	22(1)
C(33)	8196(1)	815(1)	4805(1)	22(1)
C(34)	7020(1)	959(1)	4196(1)	22(1)
C(35)	9563(1)	602(1)	6548(1)	26(1)
C(36)	10730(2)	614(1)	6063(1)	35(1)
C(37)	9843(2)	966(1)	7437(1)	42(1)
C(38)	9384(2)	67(1)	6915(1)	41(1)
C(39)	2787(2)	1259(1)	4413(1)	36(1)

8.1.13  $\{[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Zn}(\mu\text{-I})\}_2$  20

Tab. 8.25 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

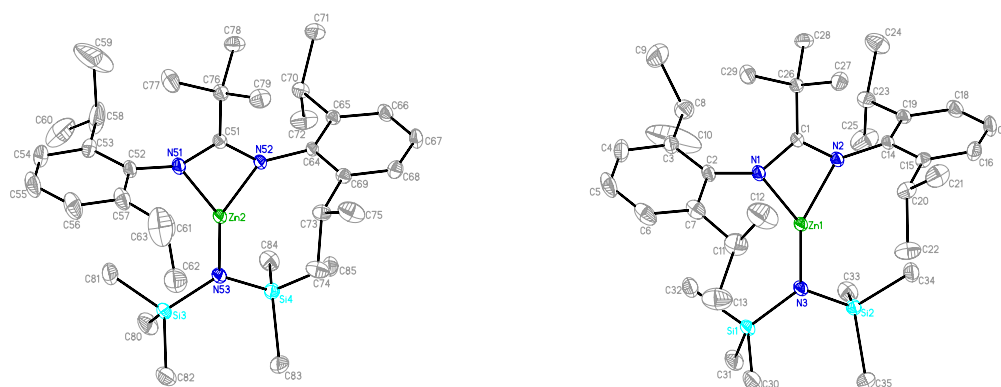
Identification code	sar_281m
Empirical formula	$\text{C}_{58} \text{H}_{86} \text{I}_2 \text{N}_4 \text{Zn}_2$
Formula weight	1223.85 Da
Density (calculated)	$1.417 \text{ g cm}^{-3}$
F(000)	628
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.32 x 0.27 x 0.22 mm
Crystal color	colorless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$P \bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 10.0992(3) \text{ Å}$ $b = 10.7393(3) \text{ Å}$ $c = 15.1051(4) \text{ Å}$
Volume	$1434.32(7) \text{ Å}^3$
Z	1
Cell measurement reflections used	9962
Cell measurement theta min/max	2.23° to 26.32°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.47° to 26.33°
Completeness to theta = 26.33°	97.5 %
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-18 \leq l \leq 18$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	$1.951 \text{ mm}^{-1}$
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.58
R(merg) before/after correction	0.0520 / 0.0355
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	18750
Independent reflections	5691 [ $R(\text{int}) = 0.0257$ ]
Data / restraints / parameters	4840 / 0 / 298
Goodness-of-fit on $F^2$	1.055
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0307 * P)^2 + 1.411 * P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0252$ , $wR2 = 0.0586$
R indices (all data)	$R1 = 0.0362$ , $wR2 = 0.0643$

Largest diff. peak and hole	0.790 and -0.633 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.

Tab. 8.26 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
I(1)	2875(1)	4279(1)	4872(1)	20(1)
N(1)	4024(2)	3849(2)	2435(1)	14(1)
N(2)	4324(2)	2202(2)	2982(1)	13(1)
C(1)	3984(3)	2542(2)	2191(2)	14(1)
C(2)	3761(3)	4710(2)	1883(2)	14(1)
C(3)	4951(3)	5644(2)	1754(2)	16(1)
C(4)	4697(3)	6603(2)	1326(2)	18(1)
C(5)	3316(3)	6656(3)	1025(2)	20(1)
C(6)	2164(3)	5760(3)	1169(2)	19(1)
C(7)	2360(3)	4791(2)	1611(2)	16(1)
C(8)	6514(3)	5699(3)	2113(2)	19(1)
C(9)	7449(3)	6987(3)	3005(2)	23(1)
C(10)	7249(3)	5697(3)	1330(2)	26(1)
C(11)	1081(3)	3959(3)	1854(2)	19(1)
C(12)	-336(3)	3209(3)	984(2)	26(1)
C(13)	820(3)	4926(3)	2665(2)	24(1)
C(14)	4409(3)	972(2)	3150(2)	14(1)
C(15)	5763(3)	806(3)	3368(2)	18(1)
C(16)	5856(3)	-337(3)	3619(2)	23(1)
C(17)	4645(3)	-1299(3)	3661(2)	25(1)
C(18)	3326(3)	-1114(3)	3468(2)	23(1)
C(19)	3176(3)	23(2)	3221(2)	17(1)
C(20)	7148(3)	1854(3)	3363(2)	26(1)
C(21)	7792(4)	1207(4)	2634(2)	36(1)
C(22)	8313(3)	2516(3)	4378(2)	34(1)
C(23)	1713(3)	211(3)	3066(2)	21(1)
C(24)	1237(3)	245(3)	3959(2)	28(1)
C(25)	509(3)	-923(3)	2170(2)	32(1)
C(26)	3606(3)	1617(2)	1140(2)	17(1)
C(27)	4733(3)	2297(3)	711(2)	25(1)
C(28)	3618(3)	168(2)	1048(2)	20(1)
C(29)	2078(3)	1456(3)	535(2)	26(1)



8.1.14 [<sup>t</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]ZnI[C(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] 21

Tab. 8.27 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_370p
Empirical formula	C <sub>35</sub> H <sub>61</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Zn
Formula weight	645.42 Da
Density (calculated)	1.148 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1400
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.35 x 0.33 x 0.28 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.4985(2) Å <i>α</i> = 80.4660(10)° <i>b</i> = 16.4981(3) Å <i>β</i> = 86.8710(10)° <i>c</i> = 19.9837(4) Å <i>γ</i> = 88.7140(10)°
Volume	3732.69(12) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	9969
Cell measurement theta min/max	2.46° to 29.02°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.49° to 29.07°
Completeness to theta = 29.07°	99.1 %
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.748 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.67
<i>R</i> (merg) before/after correction	0.0348 / 0.0288
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	56306
Independent reflections	19824 [ <i>R</i> (int) = 0.0185]
Data / restraints / parameters	16223 / 0 / 739
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026

Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0448*P)^2 + 1.3774*P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0312, <i>wR</i> 2 = 0.0789
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0433, <i>wR</i> 2 = 0.0868
Largest diff. peak and hole	0.647 and -0.461 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent <i>U</i> <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent <i>U</i> <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.
Comment	The ADP's of C(9, 10, 58, 59) indicate severe disorder which could not be resolved. Consequently atom distances given for these atoms have no significance

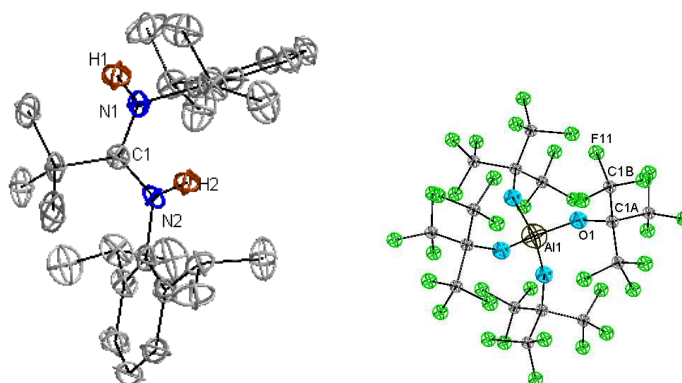
Tab. 8.28 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). *U*(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*<sub>ij</sub> Tensors.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn(1)	2306(1)	9305(1)	2703(1)	14(1)
Zn(2)	7379(1)	4281(1)	2755(1)	15(1)
Si(1)	4979(1)	9238(1)	2733(1)	17(1)
Si(2)	3545(1)	8874(1)	4058(1)	17(1)
Si(3)	10039(1)	4071(1)	2808(1)	19(1)
Si(4)	8598(1)	4040(1)	4120(1)	18(1)
N(1)	1655(1)	9644(1)	1767(1)	16(1)
C(1)	562(1)	9532(1)	2018(1)	13(1)
C(2)	2157(1)	9891(1)	1104(1)	17(1)
N(2)	576(1)	9285(1)	2691(1)	16(1)
N(3)	3649(1)	9134(1)	3181(1)	17(1)
C(3)	2239(1)	10725(1)	825(1)	22(1)
C(4)	2861(1)	10940(1)	202(1)	31(1)
C(5)	3402(1)	10349(1)	-124(1)	35(1)
C(6)	3349(1)	9535(1)	164(1)	32(1)
C(7)	2741(1)	9287(1)	783(1)	23(1)
C(8)	1715(1)	11384(1)	1202(1)	30(1)
C(9)	1071(2)	12065(1)	748(1)	67(1)
C(10)	2646(2)	11739(2)	1566(2)	102(1)
C(11)	2742(2)	8393(1)	1128(1)	33(1)
C(12)	1666(2)	7943(1)	972(1)	52(1)
C(13)	3849(2)	7916(1)	966(1)	45(1)
C(14)	-313(1)	9034(1)	3201(1)	15(1)
C(15)	-629(1)	8199(1)	3344(1)	18(1)
C(16)	-1346(1)	7935(1)	3920(1)	25(1)
C(17)	-1732(1)	8475(1)	4350(1)	28(1)
C(18)	-1421(1)	9290(1)	4205(1)	23(1)
C(19)	-709(1)	9588(1)	3632(1)	17(1)
C(20)	-154(1)	7591(1)	2899(1)	23(1)
C(21)	-1048(2)	6951(1)	2804(1)	34(1)
C(22)	964(1)	7165(1)	3170(1)	33(1)
C(23)	-333(1)	10481(1)	3506(1)	20(1)
C(24)	-1347(1)	11073(1)	3606(1)	34(1)
C(25)	659(2)	10608(1)	3953(1)	42(1)
C(26)	-559(1)	9696(1)	1618(1)	16(1)
C(27)	-1370(1)	8953(1)	1747(1)	23(1)
C(28)	-1223(1)	10419(1)	1861(1)	22(1)
C(29)	-332(1)	9904(1)	846(1)	25(1)
C(30)	5589(1)	8225(1)	2566(1)	30(1)
C(31)	6075(1)	9736(1)	3182(1)	27(1)
C(32)	4864(1)	9914(1)	1889(1)	26(1)
C(33)	3732(1)	9783(1)	4490(1)	26(1)
C(34)	2096(1)	8423(1)	4363(1)	24(1)
C(35)	4672(1)	8083(1)	4372(1)	26(1)

---

N(51)	6724(1)	4562(1)	1821(1)	18(1)
C(51)	5628(1)	4436(1)	2075(1)	16(1)
N(52)	5639(1)	4250(1)	2753(1)	15(1)
C(52)	7204(1)	4556(1)	1152(1)	21(1)
N(53)	8708(1)	4101(1)	3247(1)	17(1)
C(53)	7695(1)	5278(1)	784(1)	31(1)
C(54)	8269(2)	5239(1)	157(1)	35(1)
C(55)	8377(1)	4512(1)	-93(1)	37(1)
C(56)	7911(1)	3804(1)	276(1)	35(1)
C(57)	7322(1)	3806(1)	906(1)	26(1)
C(58)	7623(2)	6085(1)	1063(1)	63(1)
C(59)	6643(2)	6627(1)	719(2)	125(2)
C(60)	8744(2)	6559(1)	974(1)	58(1)
C(61)	6869(1)	3012(1)	1331(1)	31(1)
C(62)	7799(2)	2597(1)	1788(1)	39(1)
C(63)	6403(2)	2407(1)	910(1)	56(1)
C(64)	4736(1)	4104(1)	3274(1)	14(1)
C(65)	4357(1)	4742(1)	3624(1)	15(1)
C(66)	3623(1)	4554(1)	4208(1)	19(1)
C(67)	3270(1)	3758(1)	4441(1)	22(1)
C(68)	3646(1)	3133(1)	4092(1)	21(1)
C(69)	4384(1)	3287(1)	3513(1)	17(1)
C(70)	4768(1)	5622(1)	3403(1)	19(1)
C(71)	3755(1)	6244(1)	3377(1)	24(1)
C(72)	5679(1)	5828(1)	3877(1)	34(1)
C(73)	4840(1)	2580(1)	3165(1)	20(1)
C(74)	5963(1)	2210(1)	3467(1)	28(1)
C(75)	3947(1)	1908(1)	3181(1)	35(1)
C(76)	4517(1)	4562(1)	1666(1)	20(1)
C(77)	4742(1)	4665(1)	893(1)	38(1)
C(78)	3914(1)	5352(1)	1832(1)	26(1)
C(79)	3671(1)	3852(1)	1864(1)	26(1)
C(80)	11124(1)	4738(1)	3105(1)	31(1)
C(81)	9912(1)	4445(1)	1881(1)	35(1)
C(82)	10677(1)	3009(1)	2880(1)	30(1)
C(83)	9702(1)	3312(1)	4552(1)	27(1)
C(84)	8815(1)	5064(1)	4381(1)	26(1)
C(85)	7133(1)	3667(1)	4477(1)	22(1)

---

8.1.15 [ $\text{BuC}\{\text{N}(\text{H})\text{Dipp}\}_2$ ][ $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ ] 22

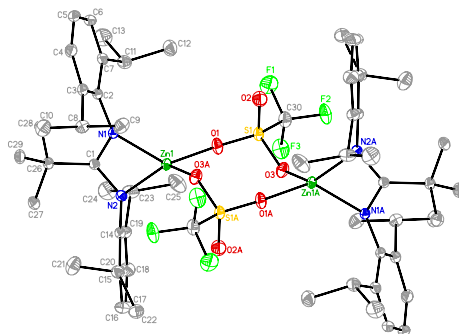
Tab. 8.29 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	schulz11
Empirical formula	C <sub>45</sub> H <sub>45</sub> Al F <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	1388.81
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P <sub>2</sub> 1
Unit cell dimensions	a = 11.0155(5) Å $\alpha$ = 90° b = 16.9031(7) Å $\beta$ = 97.080(3)° c = 15.3000(7) Å $\gamma$ = 90°
Volume	2827.1(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.631 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.198 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1396
Crystal size	0.34 x 0.32 x 0.28 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.68 to 25.60°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	33971
Independent reflections	10573 [R(int) = 0.0530]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9467 and 0.9358
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10573 / 3 / 799
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0563, wR2 = 0.1471
R indices (all data)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1540
Absolute structure parameter	0.1(2)
Largest diff. peak and hole	0.548 and -0.382 e.Å <sup>-3</sup>

Tab. 8.30 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	5719(1)	6674(1)	2061(1)	26(1)
O(1)	5238(4)	6075(2)	1211(2)	77(1)
O(2)	5658(2)	6198(2)	3049(2)	53(1)
O(3)	7213(2)	6937(2)	2002(2)	53(1)
O(4)	4806(4)	7476(2)	1981(3)	86(1)
C(1A)	4490(4)	5553(2)	744(2)	44(1)
C(1B)	5157(5)	4755(4)	743(6)	90(2)
C(1C)	3284(6)	5441(4)	1111(4)	83(2)
C(1D)	4261(6)	5844(4)	-209(4)	83(2)
C(2A)	6202(3)	5866(2)	3784(2)	36(1)
C(2B)	5235(4)	5794(3)	4435(3)	62(1)
C(2C)	6704(5)	5049(3)	3566(5)	77(2)
C(2D)	7290(4)	6389(3)	4202(2)	48(1)
C(3A)	8087(3)	7202(2)	1532(3)	44(1)
C(3B)	8622(5)	6509(3)	1055(4)	68(1)
C(3C)	7566(4)	7848(3)	876(4)	67(1)
C(3D)	9122(4)	7586(3)	2187(4)	70(1)
C(4A)	4077(3)	8067(2)	2204(2)	37(1)
C(4B)	3191(5)	8262(4)	1371(3)	71(1)
C(4C)	3324(4)	7800(3)	2934(3)	51(1)
C(4D)	4831(4)	8793(3)	2500(3)	60(1)
F(11)	6286(4)	4821(3)	623(6)	179(3)
F(12)	4621(4)	4233(2)	219(4)	128(2)
F(13)	5089(6)	4431(3)	1571(5)	170(3)
F(14)	2554(5)	6091(3)	837(5)	159(2)
F(15)	3375(5)	5484(4)	1946(3)	141(2)
F(16)	2640(3)	4819(2)	831(3)	91(1)
F(17)	5302(4)	5746(4)	-612(3)	129(2)
F(18)	4069(6)	6583(4)	-290(3)	142(2)
F(19)	3406(4)	5428(4)	-689(2)	140(2)
F(21)	5579(4)	5272(3)	5073(2)	105(1)
F(22)	5046(3)	6479(2)	4800(2)	94(1)
F(23)	4187(2)	5533(2)	4025(2)	69(1)
F(24)	5780(3)	4522(2)	3437(3)	98(1)
F(25)	7494(4)	4775(2)	4217(4)	138(2)
F(26)	7260(4)	5086(2)	2833(3)	110(2)
F(27)	7580(3)	6236(3)	5058(2)	90(1)
F(28)	7008(3)	7153(2)	4127(2)	69(1)
F(29)	8286(2)	6274(2)	3815(2)	55(1)
F(31)	7818(4)	6342(2)	307(2)	94(1)
F(32)	9718(3)	6681(2)	798(2)	90(1)
F(33)	8742(3)	5867(2)	1534(3)	88(1)
F(34)	7445(3)	8539(2)	1285(3)	89(1)
F(35)	8281(3)	7969(2)	227(2)	92(1)
F(36)	6473(2)	7641(2)	478(2)	72(1)
F(37)	9813(2)	7007(2)	2606(2)	87(1)
F(38)	9853(3)	8033(2)	1764(3)	93(1)
F(39)	8680(3)	8020(2)	2780(2)	89(1)
F(41)	3755(4)	8286(3)	663(2)	95(1)
F(42)	2313(4)	7717(3)	1235(2)	110(1)
F(43)	2675(4)	8970(3)	1432(3)	111(1)
F(44)	2360(3)	8251(2)	3002(2)	79(1)
F(45)	2919(3)	7065(2)	2804(2)	83(1)
F(46)	4036(3)	7787(3)	3705(2)	96(1)
F(47)	5235(3)	9162(2)	1826(2)	87(1)
F(48)	5795(3)	8598(3)	3059(2)	108(1)
F(49)	4192(4)	9319(2)	2920(3)	111(1)
N(1)	9004(3)	8324(2)	7507(2)	36(1)
N(2)	9913(2)	7224(2)	7050(2)	29(1)
C(1)	9938(3)	7824(2)	7615(2)	28(1)
C(2)	10961(3)	7980(2)	8380(2)	36(1)
C(3)	10695(5)	8742(3)	8873(3)	62(1)
C(4)	12197(4)	8072(4)	8036(3)	64(1)

C(5)	10980(5)	7296(3)	9028(3)	57(1)
C(11)	8022(3)	8320(2)	6781(2)	36(1)
C(12)	8122(3)	8847(2)	6093(2)	38(1)
C(13)	7152(3)	8861(2)	5415(3)	44(1)
C(14)	6143(4)	8375(3)	5444(3)	51(1)
C(15)	6084(3)	7863(3)	6129(3)	46(1)
C(16)	7021(3)	7813(2)	6832(2)	37(1)
C(17)	9200(3)	9415(2)	6098(3)	45(1)
C(18)	6904(4)	7291(2)	7610(3)	46(1)
C(21)	10855(3)	6643(2)	6939(2)	33(1)
C(22)	11683(3)	6831(2)	6345(2)	35(1)
C(23)	12633(3)	6283(2)	6265(3)	46(1)
C(24)	12701(4)	5597(3)	6749(3)	54(1)
C(25)	11837(4)	5402(2)	7277(3)	51(1)
C(26)	10863(3)	5918(2)	7371(2)	40(1)
C(27)	11519(3)	7553(2)	5753(2)	40(1)
C(28)	9794(4)	5645(2)	7848(3)	51(1)
C(171)	8991(5)	10149(3)	6638(4)	65(1)
C(172)	9456(5)	9663(4)	5168(4)	71(1)
C(181)	6173(7)	7691(4)	8257(4)	87(2)
C(182)	6328(6)	6484(3)	7352(4)	81(2)
C(271)	10608(5)	7365(3)	4951(3)	67(1)
C(272)	12710(5)	7881(3)	5491(4)	61(1)
C(281)	8962(6)	5138(4)	7191(4)	83(2)
C(282)	10171(5)	5200(3)	8701(4)	70(1)

8.1.16  $\{[{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{ZnSO}_3\text{CF}_3\}_2$  23

Tab. 8.31 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

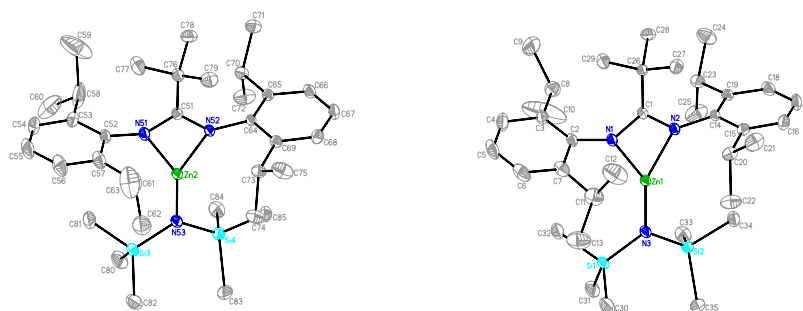
Identification code	sar_475m
Empirical formula	$\text{C}_{60} \text{H}_{86} \text{F}_6 \text{N}_4 \text{O}_6 \text{S}_2 \text{Zn}_2 \cdot 4 (\text{C} \text{H} \text{Cl}_3)$
Formula weight	1745.66 Da
Density (calculated)	$1.454 \text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$	900
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.38 x 0.32 x 0.28 mm
Crystal color	pink
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$P \bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 10.9042(10) \text{ Å}$ $\alpha = 96.375(6)^\circ$ $b = 12.4652(12) \text{ Å}$ $\beta = 97.675(6)^\circ$ $c = 16.656(3) \text{ Å}$ $\gamma = 115.228(4)^\circ$
Volume	$1993.7(4) \text{ Å}^3$
Z	1
Cell measurement reflections used	9881
Cell measurement theta min/max	2.39° to 28.24°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.84° to 28.27°
Completeness to theta = 28.27°	97.7 %
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-21 \leq l \leq 22$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	$1.118 \text{ mm}^{-1}$
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.68
$R(\text{merge})$ before/after correction	0.0378 / 0.0245
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	27095
Independent reflections	9665 [ $R(\text{int}) = 0.0172$ ]
Data / restraints / parameters	8958 / 0 / 433
Goodness-of-fit on $F^2$	1.022
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0392 \cdot P)^2 + 1.93 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0320$ , $wR2 = 0.0802$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0349$ , $wR2 = 0.0822$

Largest diff. peak and hole	1.227 and -1.396 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom

Tab. 8.32 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4965(1)	4435(1)	3513(1)	13(1)
S(1)	6974(1)	5487(1)	5248(1)	14(1)
N(1)	5298(1)	4845(1)	2416(1)	12(1)
N(2)	4200(1)	2989(1)	2613(1)	14(1)
O(1)	6516(1)	4733(1)	4428(1)	19(1)
O(2)	7410(1)	6743(1)	5275(1)	24(1)
O(3)	6028(1)	4942(1)	5796(1)	19(1)
F(1)	9504(1)	5867(1)	5266(1)	35(1)
F(2)	8925(1)	5776(1)	6456(1)	29(1)
F(3)	8211(1)	4146(1)	5558(1)	29(1)
Cl(1)	254(1)	6604(1)	-172(1)	41(1)
Cl(2)	2817(1)	8781(1)	74(1)	46(1)
Cl(3)	330(1)	8919(1)	377(1)	33(1)
Cl(4)	2768(1)	1336(1)	6234(1)	45(1)
Cl(5)	1421(1)	-703(1)	4890(1)	50(1)
Cl(6)	4199(1)	1124(1)	4946(1)	92(1)
C(1)	4661(1)	3673(1)	2049(1)	12(1)
C(2)	5904(2)	5914(1)	2082(1)	13(1)
C(3)	5112(2)	6523(1)	1864(1)	15(1)
C(4)	5756(2)	7625(1)	1607(1)	20(1)
C(5)	7149(2)	8124(1)	1575(1)	22(1)
C(6)	7924(2)	7537(2)	1815(1)	20(1)
C(7)	7332(2)	6439(1)	2085(1)	16(1)
C(8)	3614(2)	6038(1)	1961(1)	18(1)
C(9)	3540(2)	6675(2)	2784(1)	23(1)
C(10)	2678(2)	6167(2)	1249(1)	26(1)
C(11)	8237(2)	5883(2)	2437(1)	20(1)
C(12)	8985(2)	6558(2)	3320(1)	27(1)
C(13)	9291(2)	5874(2)	1916(1)	32(1)
C(14)	3650(2)	1726(1)	2593(1)	14(1)
C(15)	2261(2)	1097(1)	2678(1)	16(1)
C(16)	1754(2)	-120(2)	2733(1)	21(1)
C(17)	2586(2)	-705(2)	2714(1)	24(1)
C(18)	3956(2)	-71(2)	2657(1)	22(1)
C(19)	4516(2)	1151(1)	2606(1)	17(1)
C(20)	1357(2)	1743(2)	2732(1)	18(1)
C(21)	764(2)	1874(2)	1884(1)	28(1)
C(22)	179(2)	1149(2)	3185(1)	24(1)
C(23)	6052(2)	1840(2)	2617(1)	22(1)
C(24)	6596(2)	1132(2)	2078(1)	32(1)
C(25)	6873(2)	2213(2)	3506(1)	33(1)
C(26)	4475(2)	3232(1)	1115(1)	15(1)
C(27)	3692(2)	1855(1)	845(1)	20(1)
C(28)	5889(2)	3648(2)	865(1)	20(1)
C(29)	3658(2)	3779(2)	620(1)	19(1)
C(30)	8500(2)	5300(2)	5656(1)	21(1)
C(31)	1260(2)	8064(2)	414(1)	26(1)
C(32)	2607(2)	832(2)	5182(1)	31(1)



8.1.17 [<sup>t</sup>BuC(NDipp)<sub>2</sub>]ZnNTms<sub>2</sub> 24

Tab. 8.33 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_370p
Empirical formula	C <sub>35</sub> H <sub>61</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Zn
Formula weight	645.42 Da
Density (calculated)	1.148 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1400
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.35 x 0.33 x 0.28 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.4985(2) Å $\alpha$ = 80.4660(10)° <i>b</i> = 16.4981(3) Å $\beta$ = 86.8710(10)° <i>c</i> = 19.9837(4) Å $\gamma$ = 88.7140(10)°
Volume	3732.69(12) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	9969
Cell measurement theta min/max	2.46° to 29.02°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.49° to 29.07°
Completeness to theta = 29.07°	99.1 %
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.748 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.67
<i>R</i> (merg) before/after correction	0.0348 / 0.0288
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	56306
Independent reflections	19824 [ <i>R</i> (int) = 0.0185]
Data / restraints / parameters	16223 / 0 / 739
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0448 \cdot P)^2 + 1.3774 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0312, <i>wR</i> 2 = 0.0789
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0433, <i>wR</i> 2 = 0.0868
Largest diff. peak and hole	0.647 and -0.461 eÅ <sup>-3</sup>

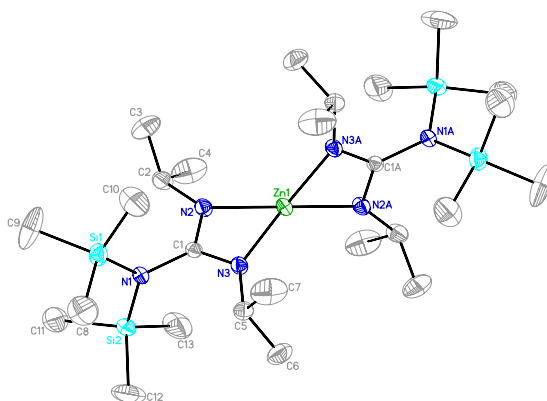
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom.
Comment	The ADP's of C(9, 10, 58, 59) indicate severe disorder which could not be resolved. Consequently atom distances given for these atoms have no significance distances given for these atoms have no significance.

Tab. 8.34 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	2306(1)	9305(1)	2703(1)	14(1)
Zn(2)	7379(1)	4281(1)	2755(1)	15(1)
Si(1)	4979(1)	9238(1)	2733(1)	17(1)
Si(2)	3545(1)	8874(1)	4058(1)	17(1)
Si(3)	10039(1)	4071(1)	2808(1)	19(1)
Si(4)	8598(1)	4040(1)	4120(1)	18(1)
N(1)	1655(1)	9644(1)	1767(1)	16(1)
C(1)	562(1)	9532(1)	2018(1)	13(1)
C(2)	2157(1)	9891(1)	1104(1)	17(1)
N(2)	576(1)	9285(1)	2691(1)	16(1)
N(3)	3649(1)	9134(1)	3181(1)	17(1)
C(3)	2239(1)	10725(1)	825(1)	22(1)
C(4)	2861(1)	10940(1)	202(1)	31(1)
C(5)	3402(1)	10349(1)	-124(1)	35(1)
C(6)	3349(1)	9535(1)	164(1)	32(1)
C(7)	2741(1)	9287(1)	783(1)	23(1)
C(8)	1715(1)	11384(1)	1202(1)	30(1)
C(9)	1071(2)	12065(1)	748(1)	67(1)
C(10)	2646(2)	11739(2)	1566(2)	102(1)
C(11)	2742(2)	8393(1)	1128(1)	33(1)
C(12)	1666(2)	7943(1)	972(1)	52(1)
C(13)	3849(2)	7916(1)	966(1)	45(1)
C(14)	-313(1)	9034(1)	3201(1)	15(1)
C(15)	-629(1)	8199(1)	3344(1)	18(1)
C(16)	-1346(1)	7935(1)	3920(1)	25(1)
C(17)	-1732(1)	8475(1)	4350(1)	28(1)
C(18)	-1421(1)	9290(1)	4205(1)	23(1)
C(19)	-709(1)	9588(1)	3632(1)	17(1)
C(20)	-154(1)	7591(1)	2899(1)	23(1)
C(21)	-1048(2)	6951(1)	2804(1)	34(1)
C(22)	964(1)	7165(1)	3170(1)	33(1)
C(23)	-333(1)	10481(1)	3506(1)	20(1)
C(24)	-1347(1)	11073(1)	3606(1)	34(1)
C(25)	659(2)	10608(1)	3953(1)	42(1)
C(26)	-559(1)	9696(1)	1618(1)	16(1)
C(27)	-1370(1)	8953(1)	1747(1)	23(1)
C(28)	-1223(1)	10419(1)	1861(1)	22(1)
C(29)	-332(1)	9904(1)	846(1)	25(1)
C(30)	5589(1)	8225(1)	2566(1)	30(1)
C(31)	6075(1)	9736(1)	3182(1)	27(1)
C(32)	4864(1)	9914(1)	1889(1)	26(1)
C(33)	3732(1)	9783(1)	4490(1)	26(1)
C(34)	2096(1)	8423(1)	4363(1)	24(1)
C(35)	4672(1)	8083(1)	4372(1)	26(1)
N(51)	6724(1)	4562(1)	1821(1)	18(1)
C(51)	5628(1)	4436(1)	2075(1)	16(1)
N(52)	5639(1)	4250(1)	2753(1)	15(1)
C(52)	7204(1)	4556(1)	1152(1)	21(1)
N(53)	8708(1)	4101(1)	3247(1)	17(1)

C(53)	7695(1)	5278(1)	784(1)	31(1)
C(54)	8269(2)	5239(1)	157(1)	35(1)
C(55)	8377(1)	4512(1)	-93(1)	37(1)
C(56)	7911(1)	3804(1)	276(1)	35(1)
C(57)	7322(1)	3806(1)	906(1)	26(1)
C(58)	7623(2)	6085(1)	1063(1)	63(1)
C(59)	6643(2)	6627(1)	719(2)	125(2)
C(60)	8744(2)	6559(1)	974(1)	58(1)
C(61)	6869(1)	3012(1)	1331(1)	31(1)
C(62)	7799(2)	2597(1)	1788(1)	39(1)
C(63)	6403(2)	2407(1)	910(1)	56(1)
C(64)	4736(1)	4104(1)	3274(1)	14(1)
C(65)	4357(1)	4742(1)	3624(1)	15(1)
C(66)	3623(1)	4554(1)	4208(1)	19(1)
C(67)	3270(1)	3758(1)	4441(1)	22(1)
C(68)	3646(1)	3133(1)	4092(1)	21(1)
C(69)	4384(1)	3287(1)	3513(1)	17(1)
C(70)	4768(1)	5622(1)	3403(1)	19(1)
C(71)	3755(1)	6244(1)	3377(1)	24(1)
C(72)	5679(1)	5828(1)	3877(1)	34(1)
C(73)	4840(1)	2580(1)	3165(1)	20(1)
C(74)	5963(1)	2210(1)	3467(1)	28(1)
C(75)	3947(1)	1908(1)	3181(1)	35(1)
C(76)	4517(1)	4562(1)	1666(1)	20(1)
C(77)	4742(1)	4665(1)	893(1)	38(1)
C(78)	3914(1)	5352(1)	1832(1)	26(1)
C(79)	3671(1)	3852(1)	1864(1)	26(1)
C(80)	11124(1)	4738(1)	3105(1)	31(1)
C(81)	9912(1)	4445(1)	1881(1)	35(1)
C(82)	10677(1)	3009(1)	2880(1)	30(1)
C(83)	9702(1)	3312(1)	4552(1)	27(1)
C(84)	8815(1)	5064(1)	4381(1)	26(1)
C(85)	7133(1)	3667(1)	4477(1)	22(1)

---

8.1.18  $[\text{Tms}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}$  25

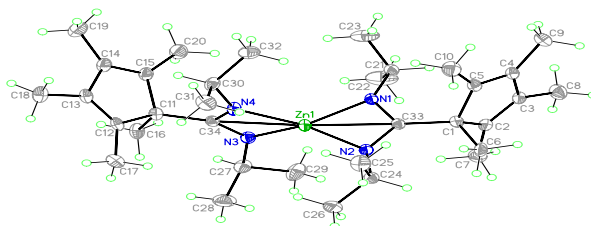
Tab. 8.35 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_433b
Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{Si}_4\text{Zn}$
Formula weight	638.56 Da
Density (calculated)	$1.090\text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$	1392
Temperature	171(1) K
Crystal size	0.27 x 0.24 x 0.05 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	plate
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$C 2/c$
Unit cell dimensions	$a = 17.263(2)\text{ Å } \alpha = 90^\circ$ $b = 8.6691(11)\text{ Å } \beta = 94.133(5)^\circ$ $c = 26.068(3)\text{ Å } \gamma = 90^\circ$
Volume	$3891.1(9)\text{ Å}^3$
Z	4
Cell measurement reflections used	9127
Cell measurement theta min/max	$2.63^\circ$ to $27.58^\circ$
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	$1.57^\circ$ to $28.32^\circ$
Completeness to theta = $28.32^\circ$	97.1 %
Index ranges	$-22 \leq h \leq 12$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-33 \leq l \leq 34$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	$0.777\text{ mm}^{-1}$
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.66
$R(\text{merge})$ before/after correction	0.0485 / 0.0414
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Reflections collected	23542
Independent reflections	4705 [ $R(\text{int}) = 0.0303$ ]
Data / restraints / parameters	3758 / 0 / 168
Goodness-of-fit on $F^2$	1.041
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0514 * P)^2 + 2.8271 * P]$ where

Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	$P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
<i>R</i> indices (all data)	$R1 = 0.0377, wR2 = 0.0932$
Largest diff. peak and hole	$R1 = 0.0536, wR2 = 0.1025$
Treatment of hydrogen atoms	0.403 and -0.268 eÅ <sup>-3</sup>
	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom.
Comment	The ADP of C(9) indicate severe disorder which could not be resolved. Consequently atom distances given for these atoms have no significance.

Tab. 8.36 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5000	1609(1)	2500	30(1)
Si(1)	5693(1)	3150(1)	4282(1)	45(1)
Si(2)	6743(1)	385(1)	4012(1)	44(1)
N(1)	5992(1)	1702(2)	3871(1)	33(1)
N(2)	5011(1)	799(2)	3227(1)	34(1)
N(3)	5851(1)	2490(2)	2975(1)	33(1)
C(1)	5623(1)	1666(2)	3364(1)	27(1)
C(2)	4617(1)	-227(2)	3561(1)	45(1)
C(3)	3850(2)	420(3)	3693(1)	71(1)
C(4)	4478(2)	-1756(3)	3275(2)	79(1)
C(5)	6506(1)	3537(2)	2991(1)	41(1)
C(6)	7130(2)	2920(4)	2675(1)	67(1)
C(7)	6227(2)	5098(3)	2780(2)	88(1)
C(8)	6503(2)	4447(4)	4491(1)	93(1)
C(9)	5308(3)	2314(4)	4865(1)	112(2)
C(10)	4927(2)	4306(4)	3939(1)	88(1)
C(11)	6635(2)	-569(4)	4638(1)	84(1)
C(12)	7706(2)	1361(4)	4059(2)	94(1)
C(13)	6721(2)	-1085(4)	3507(1)	86(1)

8.1.19 [Cp\*C(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn 28

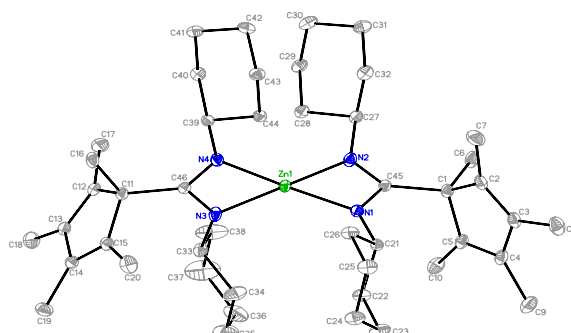
Tab. 8.37 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_362m
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> Zn
Formula weight	588.21 Da
Density (calculated)	1.125 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1280
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.24 x 0.17 x 0.13 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 17.6478(4) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 13.5140(4) Å <i>β</i> = 111.7080(10)° <i>c</i> = 15.6798(4) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	3474.31(16) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	9790
Cell measurement theta min/max	2.61° to 27.47°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.95° to 27.55°
Completeness to theta = 27.55°	95.9 %
Index ranges	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.733 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.64
<i>R</i> (merg) before/after correction	0.0537 / 0.456
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	48455
Independent reflections	7688 [ <i>R</i> (int) = 0.0306]
Data / restraints / parameters	6248 / 0 / 353
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.029
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0535 \cdot P)^2 + 1.6924 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0354, <i>wR</i> 2 = 0.0891
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0504, <i>wR</i> 2 = 0.0972
Largest diff. peak and hole	1.516 [0.87 Å from Zn(1)] and -0.282 eÅ <sup>-3</sup>

Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom.
-----------------------------	--

Tab. 8.38 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	2637(1)	4688(1)	4972(1)	17(1)
N(1)	1603(1)	4873(1)	3874(1)	18(1)
N(2)	2792(1)	4671(1)	3760(1)	18(1)
N(3)	2910(1)	3804(1)	6078(1)	18(1)
N(4)	3100(1)	5407(1)	6186(1)	19(1)
C(1)	1543(1)	4875(1)	2249(1)	18(1)
C(2)	975(1)	3994(1)	1869(1)	19(1)
C(3)	234(1)	4329(1)	1339(1)	20(1)
C(4)	220(1)	5416(1)	1390(1)	22(1)
C(5)	956(1)	5747(1)	1947(1)	21(1)
C(6)	2088(1)	4933(2)	1669(1)	23(1)
C(7)	1278(1)	2953(1)	2043(1)	26(1)
C(8)	-493(1)	3723(2)	780(1)	30(1)
C(9)	-529(1)	6017(2)	896(1)	31(1)
C(10)	1232(1)	6777(1)	2258(1)	30(1)
C(11)	3369(1)	4564(1)	7702(1)	18(1)
C(12)	4163(1)	5088(1)	8252(1)	18(1)
C(13)	4022(1)	5741(1)	8827(1)	20(1)
C(14)	3141(1)	5769(1)	8650(1)	22(1)
C(15)	2744(1)	5138(1)	7970(1)	20(1)
C(16)	3414(1)	3527(1)	8140(1)	24(1)
C(17)	4946(1)	4812(1)	8156(1)	25(1)
C(18)	4629(1)	6372(1)	9543(1)	27(1)
C(19)	2790(1)	6441(2)	9173(1)	31(1)
C(20)	1853(1)	4927(2)	7535(1)	29(1)
C(21)	724(1)	4835(1)	3664(1)	21(1)
C(22)	506(1)	3853(2)	3971(2)	43(1)
C(23)	490(1)	5672(2)	4154(2)	38(1)
C(24)	3506(1)	4796(1)	3512(1)	20(1)
C(25)	3766(1)	5880(2)	3584(1)	30(1)
C(26)	4186(1)	4166(2)	4170(1)	28(1)
C(27)	3136(1)	2759(1)	6216(1)	22(1)
C(28)	4041(1)	2613(2)	6406(2)	33(1)
C(29)	2621(1)	2215(1)	5337(1)	33(1)
C(30)	3153(1)	6427(1)	6513(1)	21(1)
C(31)	3907(1)	6925(1)	6449(1)	29(1)
C(32)	2384(1)	6975(1)	5912(1)	28(1)
C(33)	1992(1)	4814(1)	3289(1)	15(1)
C(34)	3147(1)	4577(1)	6656(1)	16(1)

8.1.20 [Cp\*C(NCy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn 29

Tab. 8.39 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_361m
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>74</sub> N <sub>4</sub> Zn
Formula weight	748.46 Da
Density (calculated)	1.137 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1632
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.28 x 0.25 x 0.17 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.4418(2) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 24.2941(6) Å <i>β</i> = 102.120 (1)° <i>c</i> = 19.4946(5) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	4372.00(18) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Cell measurement reflections used	9802
Cell measurement theta min/max	2.24° to 28.29°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.68° to 28.34°
Completeness to theta = 28.34°	97.4 %
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.596 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.67
<i>R</i> (merg) before/after correction	0.0342 / 0.0286
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	42536
Independent reflections	10623 [ <i>R</i> (int) = 0.0189]
Data / restraints / parameters	9410 / 0 / 460
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.018
Weighting details	<i>w</i> = 1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0468* <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 1.9802* <i>P</i> ] where <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0327, <i>wR</i> 2 = 0.0841



<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0387, <i>wR</i> 2 = 0.0878
Largest diff. peak and hole	0.403 and -0.266 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>ij</sub> of the corresponding carbon atom.
Comment	The ADP's of C(37,38) indicate a disorder which could not be resolved. Consequently atom distances given for these atoms have no significance.

Tab. 8.40 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

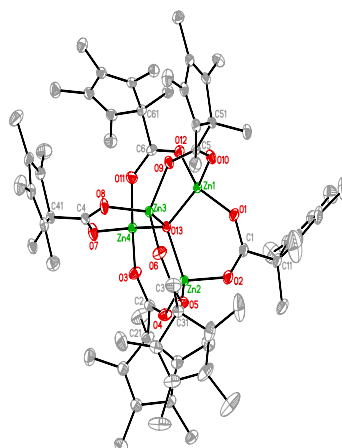
	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4735(1)	5804(1)	2573(1)	18(1)
N(1)	5536(1)	6500(1)	3054(1)	19(1)
N(2)	6494(1)	6091(1)	2265(1)	24(1)
N(3)	4249(1)	5057(1)	2876(1)	23(1)
N(4)	2757(1)	5535(1)	2100(1)	23(1)
C(1)	7843(1)	6941(1)	2874(1)	21(1)
C(2)	7343(2)	7537(1)	2823(1)	24(1)
C(3)	7925(2)	7797(1)	3427(1)	26(1)
C(4)	8704(1)	7395(1)	3938(1)	25(1)
C(5)	8633(1)	6896(1)	3638(1)	23(1)
C(6)	9011(2)	6883(1)	2432(1)	31(1)
C(7)	6392(2)	7753(1)	2172(1)	38(1)
C(8)	7798(2)	8396(1)	3592(1)	37(1)
C(9)	9435(2)	7536(1)	4677(1)	36(1)
C(10)	9280(2)	6365(1)	3936(1)	30(1)
C(11)	1845(1)	4593(1)	2451(1)	22(1)
C(12)	2460(2)	4033(1)	2322(1)	25(1)
C(13)	2346(2)	3693(1)	2854(1)	24(1)
C(14)	1727(1)	3997(1)	3378(1)	22(1)
C(15)	1491(1)	4523(1)	3172(1)	22(1)
C(16)	383(2)	4660(1)	1927(1)	35(1)
C(17)	3018(2)	3923(1)	1672(1)	38(1)
C(18)	2851(2)	3109(1)	2958(1)	36(1)
C(19)	1454(2)	3737(1)	4034(1)	30(1)
C(20)	922(2)	4992(1)	3528(1)	33(1)
C(21)	5231(1)	6864(1)	3597(1)	18(1)
C(22)	5536(2)	6585(1)	4315(1)	24(1)
C(23)	5125(2)	6961(1)	4870(1)	30(1)
C(24)	3539(2)	7134(1)	4675(1)	30(1)
C(25)	3184(2)	7394(1)	3950(1)	28(1)
C(26)	3625(1)	7017(1)	3404(1)	24(1)
C(27)	7032(1)	5984(1)	1632(1)	20(1)
C(28)	6731(1)	5374(1)	1461(1)	22(1)
C(29)	7126(1)	5204(1)	772(1)	23(1)
C(30)	6322(2)	5557(1)	169(1)	27(1)
C(31)	6634(2)	6166(1)	318(1)	27(1)
C(32)	6257(2)	6338(1)	1013(1)	25(1)
C(33)	4972(1)	4644(1)	3365(1)	22(1)
C(34)	5580(2)	4922(1)	4062(1)	38(1)
C(35)	6468(2)	4527(1)	4592(1)	48(1)
C(36)	7681(2)	4273(1)	4318(1)	46(1)
C(37)	7126(3)	4001(1)	3629(1)	69(1)
C(38)	6225(2)	4394(1)	3098(1)	54(1)
C(39)	1665(1)	5747(1)	1523(1)	19(1)
C(40)	1884(1)	5537(1)	811(1)	22(1)
C(41)	852(2)	5812(1)	197(1)	24(1)
C(42)	988(2)	6437(1)	235(1)	27(1)

## 8 ANHANG

---

C(43)	784(2)	6655(1)	940(1)	24(1)
C(44)	1821(1)	6375(1)	1545(1)	20(1)
C(45)	6607(1)	6518(1)	2709(1)	17(1)
C(46)	2941(1)	5062(1)	2457(1)	18(1)

---

8.1.21  $[\text{Zn}_4(\mu^2\text{-O})(\text{O}_2\text{CCp}^*)_6]$  30

Tab. 8.41 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_400m
Empirical formula	$\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{O}_{13}\text{Zn}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$
Formula weight	1444.99 Da
Density (calculated)	$1.303\text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$	1520
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.33 x 0.28 x 0.23 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$P \bar{1}$
Empirical formula	$\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{O}_{13}\text{Zn}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$
Formula weight	1444.99 Da
Density (calculated)	$1.303\text{ g cm}^{-3}$
$F(000)$	1520
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.33 x 0.28 x 0.23 mm
Crystal color	colourless
Unit cell dimensions	$a = 12.5160(7)\text{ Å}$ $\alpha = 89.586(3)^\circ$ $b = 15.3748(10)\text{ Å}$ $\beta = 76.430(3)^\circ$ $c = 19.6899(12)\text{ Å}$ $\gamma = 88.709(3)^\circ$
Volume	$3682.2(4)\text{ Å}^3$
Z	2
Cell measurement reflections used	9866
Cell measurement theta min/max	$2.38^\circ$ to $30.51^\circ$
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	$1.06^\circ$ to $30.58^\circ$
Completeness to theta = $30.58^\circ$	96.9 %
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$ , $-22 \leq k \leq 21$ , $-28 \leq l \leq 28$
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	$1.345\text{ mm}^{-1}$
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.62

<i>R</i> (merg) before/after correction	0.0534 / 0.0336
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$

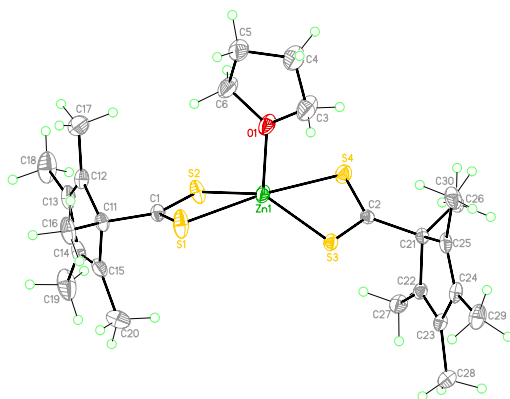
Tab. 8.42 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	7407(1)	2859(1)	3547(1)	13(1)
Zn(2)	9131(1)	3637(1)	2242(1)	13(1)
Zn(3)	9741(1)	1912(1)	2993(1)	13(1)
Zn(4)	7998(1)	1882(1)	2084(1)	13(1)
O(1)	6910(1)	4063(1)	3520(1)	20(1)
O(2)	8335(1)	4626(1)	2749(1)	26(1)
O(3)	7681(1)	2550(1)	1318(1)	22(1)
O(4)	8774(1)	3679(1)	1331(1)	22(1)
O(5)	10679(1)	3752(1)	2208(1)	21(1)
O(6)	11088(1)	2583(1)	2789(1)	24(1)
O(7)	9058(1)	974(1)	1696(1)	24(1)
O(8)	10051(1)	818(1)	2501(1)	21(1)
O(9)	9380(1)	1747(1)	3998(1)	19(1)
O(10)	8004(1)	2711(1)	4378(1)	19(1)
O(11)	6695(1)	1309(1)	2588(1)	22(1)
O(12)	6191(1)	2074(1)	3582(1)	19(1)
O(13)	8572(1)	2582(1)	2728(1)	13(1)
C(1)	7450(1)	4693(1)	3209(1)	19(1)
C(2)	8080(1)	3269(1)	1092(1)	17(1)
C(3)	11316(1)	3298(1)	2485(1)	17(1)
C(4)	9759(1)	582(1)	1959(1)	16(1)
C(5)	8793(1)	2226(1)	4463(1)	15(1)
C(6)	6108(1)	1443(1)	3191(1)	16(1)
C(11)	7018(1)	5607(1)	3426(1)	26(1)
C(12)	5779(1)	5695(1)	3583(1)	28(1)
C(13)	5406(1)	5943(1)	4253(1)	29(1)
C(14)	6324(2)	5990(1)	4597(1)	33(1)
C(15)	7265(2)	5784(1)	4128(1)	35(1)
C(16)	7541(2)	6284(1)	2873(1)	46(1)
C(17)	5157(2)	5525(2)	3036(1)	49(1)
C(18)	4246(2)	6150(2)	4630(1)	45(1)
C(19)	6161(2)	6227(2)	5350(1)	53(1)
C(20)	8411(2)	5711(2)	4229(2)	67(1)
C(21)	7706(1)	3662(1)	469(1)	21(1)
C(22)	7708(1)	4644(1)	487(1)	21(1)
C(23)	8410(1)	4942(1)	-86(1)	20(1)
C(24)	8942(1)	4199(1)	-516(1)	22(1)
C(25)	8568(1)	3453(1)	-199(1)	24(1)
C(26)	6581(2)	3309(1)	433(1)	35(1)
C(27)	7022(2)	5144(1)	1087(1)	31(1)
C(28)	8660(2)	5866(1)	-297(1)	28(1)
C(29)	9767(2)	4316(1)	-1197(1)	32(1)
C(30)	8869(2)	2539(1)	-425(1)	42(1)
C(31)	12468(1)	3651(1)	2432(1)	18(1)
C(32)	12414(1)	4624(1)	2546(1)	29(1)
C(33)	12959(1)	5013(1)	1956(1)	34(1)
C(34)	13384(1)	4360(1)	1422(1)	29(1)
C(35)	13105(1)	3571(1)	1676(1)	22(1)
C(36)	13065(1)	3162(1)	2922(1)	28(1)
C(37)	11804(2)	5011(2)	3220(1)	53(1)
C(38)	13120(2)	5970(1)	1825(2)	60(1)
C(39)	14014(2)	4582(2)	694(1)	47(1)
C(40)	13328(2)	2706(1)	1321(1)	37(1)
C(41)	10268(1)	-253(1)	1604(1)	16(1)
C(42)	9682(1)	-1008(1)	2030(1)	20(1)

---

C(43)	10426(1)	-1497(1)	2259(1)	22(1)
C(44)	11522(1)	-1116(1)	2026(1)	21(1)
C(45)	11446(1)	-388(1)	1661(1)	18(1)
C(46)	10173(1)	-274(1)	843(1)	22(1)
C(47)	8469(2)	-1117(1)	2152(1)	35(1)
C(48)	10224(2)	-2301(1)	2700(1)	36(1)
C(49)	12526(2)	-1511(1)	2206(1)	33(1)
C(50)	12304(1)	254(1)	1360(1)	28(1)
C(51)	9038(1)	2209(1)	5189(1)	15(1)
C(52)	8268(1)	1561(1)	5640(1)	16(1)
C(53)	8879(1)	921(1)	5841(1)	17(1)
C(54)	10059(1)	1088(1)	5560(1)	18(1)
C(55)	10168(1)	1820(1)	5175(1)	17(1)
C(56)	8887(1)	3124(1)	5510(1)	21(1)
C(57)	7051(1)	1700(1)	5832(1)	22(1)
C(58)	8493(1)	138(1)	6281(1)	25(1)
C(59)	10949(1)	504(1)	5713(1)	27(1)
C(60)	11198(1)	2226(1)	4768(1)	26(1)
C(61)	5253(1)	764(1)	3489(1)	16(1)
C(62)	5802(1)	143(1)	3921(1)	16(1)
C(63)	5843(1)	-661(1)	3650(1)	18(1)
C(64)	5376(1)	-639(1)	3026(1)	19(1)
C(65)	5031(1)	175(1)	2926(1)	19(1)
C(66)	4199(1)	1192(1)	3928(1)	20(1)
C(67)	6212(1)	450(1)	4530(1)	20(1)
C(68)	6269(1)	-1479(1)	3920(1)	26(1)
C(69)	5354(1)	-1432(1)	2590(1)	26(1)
C(70)	4505(1)	520(1)	2370(1)	25(1)
C(71)	3617(2)	543(2)	9354(1)	43(1)
C(72)	2928(2)	1263(2)	9382(1)	55(1)
C(73)	3331(4)	2091(2)	9376(2)	81(1)
C(74)	4432(4)	2215(3)	9359(2)	94(1)
C(75)	5110(3)	1504(3)	9354(1)	77(1)
C(76)	4705(2)	683(2)	9352(1)	54(1)
C(77)	3193(2)	-357(2)	9319(2)	67(1)

---

8.1.22 [Cp\*CS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn 32

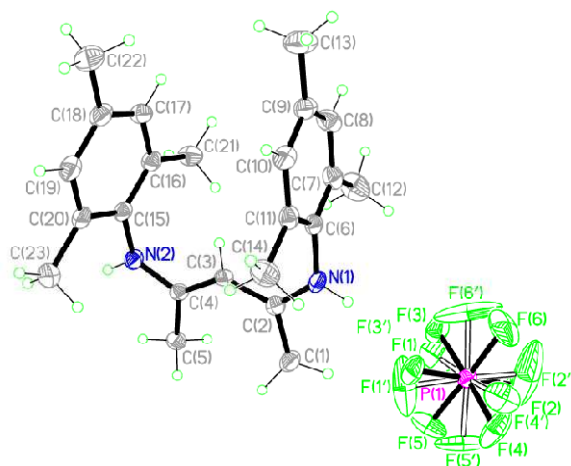
Tab. 8.43 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_491am
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> O S <sub>4</sub> Zn
Formula weight	560.17 Da
Density (calculated)	1.298 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	592
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.37 x 0.25 x 0.07 mm
Crystal color	orange
Crystal description	plate
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.7117(13) Å $\alpha$ = 75.571(7)° <i>b</i> = 11.1680(17) Å $\beta$ = 83.278(7)° <i>c</i> = 15.319(2) Å $\gamma$ = 87.783(7)°
Volume	1433.4(4) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Cell measurement reflections used	9883
Cell measurement theta min/max	2.59° to 27.06°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.88° to 27.14°
Completeness to theta = 27.14°	95.7 %
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	1.164 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.60
<i>R</i> (merg) before/after correction	0.06 / 0.0333
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	30201
Independent reflections	6082 [ <i>R</i> (int) = 0.0257]
Data / restraints / parameters	5260 / 0 / 289
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.023
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.039 * P)^2 + 1.1923 * P]$ where $P =$

Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$(Fo^2 + 2Fc^2)/3$ $R1 = 0.0324$ , $wR2 = 0.0805$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0404$ , $wR2 = 0.0873$
Largest diff. peak and hole	0.733 and -0.484 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom.

Tab. 8.44 Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	3833(1)	2417(1)	5664(1)	37(1)
S(1)	4228(1)	4320(1)	4306(1)	52(1)
S(2)	2562(1)	2051(1)	4508(1)	39(1)
S(3)	3437(1)	3044(1)	6995(1)	31(1)
S(4)	2881(1)	460(1)	7024(1)	39(1)
O(1)	6030(2)	1746(2)	5545(1)	55(1)
C(1)	3166(2)	3458(2)	3869(1)	28(1)
C(2)	2900(2)	1581(2)	7566(1)	25(1)
C(3)	7096(3)	1624(4)	6201(2)	84(1)
C(4)	8542(3)	1180(4)	5830(2)	74(1)
C(5)	8437(3)	1351(3)	4838(2)	56(1)
C(6)	6768(3)	1448(4)	4749(2)	66(1)
C(11)	2682(2)	3896(2)	2914(1)	30(1)
C(12)	2845(3)	2855(2)	2434(1)	35(1)
C(13)	1459(3)	2591(2)	2249(1)	40(1)
C(14)	285(2)	3392(2)	2586(1)	43(1)
C(15)	942(3)	4137(2)	2995(2)	39(1)
C(16)	3553(3)	5045(2)	2341(2)	49(1)
C(17)	4385(3)	2292(3)	2228(2)	61(1)
C(18)	1094(4)	1608(3)	1790(2)	68(1)
C(19)	-1401(3)	3343(4)	2462(2)	74(1)
C(20)	233(4)	5075(3)	3468(2)	72(1)
C(21)	2406(2)	1359(2)	8587(1)	27(1)
C(22)	843(2)	2003(2)	8706(1)	28(1)
C(23)	979(2)	2879(2)	9148(1)	32(1)
C(24)	2594(3)	2934(2)	9335(1)	35(1)
C(25)	3435(2)	2068(2)	9017(1)	33(1)
C(26)	2324(3)	-14(2)	9086(1)	39(1)
C(27)	-549(2)	1639(2)	8357(2)	38(1)
C(28)	-286(3)	3710(2)	9423(2)	46(1)
C(29)	3143(3)	3862(3)	9786(2)	51(1)
C(30)	5125(3)	1778(3)	9022(2)	46(1)

8.1.23 (MesnacnacH<sub>2</sub>)PF<sub>6</sub> 34

Tab. 8.45 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_421_01m
Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P
Formula weight	480.47 Da
Density (calculated)	1.329 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	1008
Temperature	100(2) K
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.10 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	tablet
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.3390(3) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 13.7925(3) Å <i>β</i> = 96.5410(10)° <i>c</i> = 14.2043(4) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	2401.63(10) Å <sup>3</sup>
Z	4
Cell measurement reflections used	8648
Cell measurement theta min/max	2.55° to 28.07°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.66° to 27.88°
Completeness to theta = 27.88°	99.9 %
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.174 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.45
R(merg) before/after correction	0.0588 / 0.0509
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflections collected	33537
Independent reflections	5716 [ <i>R</i> (int) = 0.0556]

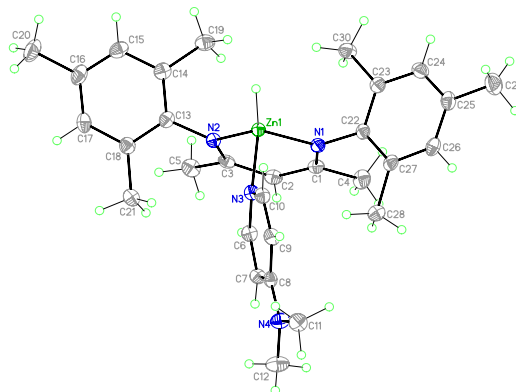


Data / restraints / parameters	3810 / 66 / 360
Goodness-of-fit on $F^2$	0.969
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.064 \cdot P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0403$ , $wR2 = 0.1023$
R indices (all data)	$R1 = 0.0674$ , $wR2 = 0.1104$
Largest diff. peak and hole	0.283 and -0.451 $e\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom. The hydrogen atoms of the NH-groups were refined freely.
Disorder	The fluorine atoms F(1) to F(6) of the anion where disordered over several positions of which the alternative position F(1') to F(6') could be identified and refined. However, the size and shape of their ADPs indicate that further alternative positions are likely to be present which could not be modelled properly.

Tab. 8.46 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	3040(1)	4368(1)	3691(1)	24(1)
N(2)	3634(1)	6407(1)	1173(1)	23(1)
C(1)	4900(1)	4257(1)	3380(1)	28(1)
C(2)	3787(1)	4677(1)	3151(1)	21(1)
C(3)	3471(1)	5339(1)	2430(1)	19(1)
C(4)	4112(1)	5800(1)	1827(1)	19(1)
C(5)	5320(1)	5700(1)	1823(1)	25(1)
C(6)	1928(1)	4701(1)	3618(1)	21(1)
C(7)	1668(1)	5472(1)	4181(1)	27(1)
C(8)	589(1)	5787(1)	4094(1)	31(1)
C(9)	-212(1)	5360(1)	3465(1)	28(1)
C(10)	87(1)	4599(1)	2913(1)	27(1)
C(11)	1146(1)	4250(1)	2975(1)	24(1)
C(12)	2529(2)	5959(2)	4851(1)	44(1)
C(13)	-1378(1)	5716(2)	3374(2)	44(1)
C(14)	1459(2)	3435(1)	2360(1)	36(1)
C(15)	2476(1)	6540(1)	967(1)	22(1)
C(16)	1906(1)	7089(1)	1569(1)	24(1)
C(17)	777(1)	7152(1)	1354(1)	28(1)
C(18)	226(1)	6704(1)	568(1)	30(1)
C(19)	829(1)	6180(1)	-27(1)	31(1)
C(20)	1959(1)	6086(1)	159(1)	25(1)
C(21)	2462(1)	7612(1)	2418(1)	32(1)
C(22)	-997(1)	6795(2)	363(2)	44(1)
C(23)	2604(2)	5512(1)	-489(1)	35(1)
P(1)	4256(1)	2476(1)	5735(1)	20(1)
F(1)	3617(2)	2441(2)	4684(1)	35(1)
F(2)	4902(2)	2528(2)	6761(2)	38(1)
F(3)	4223(2)	3631(1)	5681(1)	43(1)
F(4)	4297(3)	1331(1)	5740(1)	56(1)
F(5)	5373(1)	2497(2)	5259(1)	49(1)
F(6)	3147(1)	2481(2)	6170(1)	62(1)
F(1')	4050(30)	2473(11)	4626(8)	135(10)
F(2')	4490(30)	2426(15)	6821(9)	148(11)
F(3')	4815(11)	3494(8)	5724(8)	51(3)
F(4')	3662(11)	1471(7)	5791(8)	52(3)
F(5')	5350(8)	1928(11)	5620(14)	84(5)
F(6')	3212(10)	3057(11)	5812(18)	120(8)

## 8.1.24 MesnacnacZn(dmap)H 43



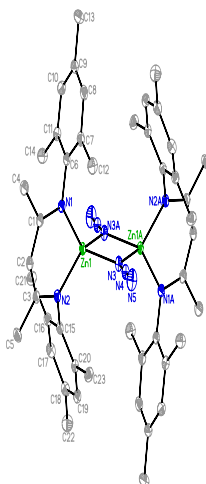
Tab. 8.47 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	gb_030m
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> Zn
Formula weight	522.03 Da
Density (calculated)	1.230 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	1112
Temperature	103(1) K
Crystal size	0.28 x 0.23 x 0.20 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	block
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.9641(2) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 28.7478(7) Å <i>β</i> = 96.1120(10)° <i>c</i> = 12.3878(3) Å <i>γ</i> = 90°
Volume	2820.07(12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Cell measurement reflections used	9851
Cell measurement theta min/max	2.67° to 26.43°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.42° to 26.45°
Completeness to theta = 26.45°	99.5 %
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -35 ≤ <i>k</i> ≤ 36, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 7
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.895 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.67
R(merg) before/after correction	0.037 / 0.028
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	33157
Independent reflections	5782 [ <i>R</i> (int) = 0.0166]
Data / restraints / parameters	5484 / 0 / 320
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.110
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0299 \cdot P)^2 + 2.5325 \cdot P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0302$ , $wR2 = 0.0747$
R indices (all data)	$R1 = 0.0322$ , $wR2 = 0.0760$
Largest diff. peak and hole	0.345 and -0.290 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent $U_{ij}$ of the corresponding carbon atom. Hydrogen atom position H(1) taken from a Fourier-map and refined free

Tab. 8.48 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	9142(1)	1355(1)	8214(1)	15(1)
N(1)	9202(2)	767(1)	7325(1)	16(1)
C(1)	10205(2)	415(1)	7626(1)	18(1)
N(2)	10405(2)	1078(1)	9554(1)	17(1)
C(2)	11236(2)	393(1)	8621(1)	19(1)
N(3)	11064(2)	1722(1)	7551(1)	17(1)
C(3)	11220(2)	677(1)	9544(1)	18(1)
N(4)	14549(2)	2188(1)	5490(1)	22(1)
C(4)	10254(2)	-9(1)	6906(2)	26(1)
C(5)	12131(2)	484(1)	10585(2)	24(1)
C(6)	12610(2)	1530(1)	7551(1)	18(1)
C(7)	13804(2)	1674(1)	6905(1)	18(1)
C(8)	13430(2)	2041(1)	6163(1)	17(1)
C(9)	11820(2)	2248(1)	6173(1)	20(1)
C(10)	10727(2)	2080(1)	6865(1)	19(1)
C(11)	14056(2)	2533(1)	4654(2)	26(1)
C(12)	16200(2)	1976(1)	5508(2)	31(1)
C(13)	10248(2)	1315(1)	10557(1)	19(1)
C(14)	8738(2)	1267(1)	11032(1)	21(1)
C(15)	8487(2)	1541(1)	11930(1)	25(1)
C(16)	9697(3)	1851(1)	12381(1)	26(1)
C(17)	11198(2)	1884(1)	11911(1)	26(1)
C(18)	11494(2)	1625(1)	10998(1)	22(1)
C(19)	7380(2)	940(1)	10555(2)	26(1)
C(20)	9380(3)	2148(1)	13348(2)	36(1)
C(21)	13105(2)	1696(1)	10478(2)	28(1)
C(22)	8062(2)	739(1)	6350(1)	17(1)
C(23)	6372(2)	620(1)	6432(1)	19(1)
C(24)	5239(2)	612(1)	5497(2)	23(1)
C(25)	5726(2)	726(1)	4485(2)	24(1)
C(26)	7406(2)	842(1)	4425(1)	22(1)
C(27)	8590(2)	852(1)	5337(1)	19(1)
C(28)	10391(2)	981(1)	5212(2)	26(1)
C(29)	4463(3)	732(1)	3487(2)	35(1)
C(30)	5789(2)	503(1)	7518(2)	24(1)

8.1.25 [MesnacnacZn( $\mu$ -N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> 44

Tab. 8.49 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung.

Identification code	sar_429m
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> Zn <sub>2</sub> * 2 [C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ]
Formula weight	1066.03 Da
Density (calculated)	1.279 g cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	564
Temperature	100(1) K
Crystal size	0.35 x 0.17 x 0.15 mm
Crystal color	colourless
Crystal description	rod
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.2569(4) Å $\alpha$ = 101.770(2)° <i>b</i> = 12.0857(5) Å $\beta$ = 109.520(2)° <i>c</i> = 13.4593(5) Å $\gamma$ = 90.798(2)°
Volume	1383.88(10) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	1
Cell measurement reflections used	9882
Cell measurement theta min/max	2.35° to 30.00°
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Theta range for data collection	1.73° to 30.01°
Completeness to theta = 30.01°	98.5 %
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Absorption coefficient	0.914 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009
Max. / min. transmission	0.75 / 0.63
<i>R</i> (merg) before/after correction	0.0807 / 0.0288
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	29768
Independent reflections	7943 [ <i>R</i> (int) = 0.0193]
Data / restraints / parameters	7295 / 0 / 325

Goodness-of-fit on $R^2$	1.038
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0363*P)^2 + 0.5414*P]$ where $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0249$ , $wR2 = 0.0656$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0286$ , $wR2 = 0.0682$
Largest diff. peak and hole	0.443 and -0.227 eÅ <sup>-3</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom. The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom.

Tab. 8.50 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	10056(1)	6059(1)	4522(1)	12(1)
N(1)	8699(1)	6506(1)	3241(1)	14(1)
N(2)	11657(1)	7314(1)	5040(1)	13(1)
N(3)	10653(1)	4409(1)	4340(1)	15(1)
N(4)	11045(1)	3829(1)	3644(1)	17(1)
N(5)	11429(2)	3287(1)	2996(1)	30(1)
C(1)	9243(1)	7275(1)	2840(1)	15(1)
C(2)	10712(1)	7865(1)	3321(1)	16(1)
C(3)	11765(1)	7960(1)	4375(1)	14(1)
C(4)	8210(1)	7586(1)	1820(1)	22(1)
C(5)	13060(1)	8893(1)	4764(1)	19(1)
C(6)	7077(1)	6158(1)	2791(1)	14(1)
C(7)	6487(1)	5226(1)	1921(1)	18(1)
C(8)	4894(1)	4965(1)	1486(1)	20(1)
C(9)	3894(1)	5567(1)	1920(1)	20(1)
C(10)	4519(1)	6463(1)	2811(1)	20(1)
C(11)	6099(1)	6777(1)	3252(1)	17(1)
C(12)	7529(2)	4507(1)	1465(1)	25(1)
C(13)	2178(1)	5252(1)	1456(1)	29(1)
C(14)	6742(1)	7774(1)	4198(1)	24(1)
C(15)	12642(1)	7611(1)	6153(1)	13(1)
C(16)	12227(1)	8436(1)	6884(1)	16(1)
C(17)	13176(1)	8692(1)	7968(1)	19(1)
C(18)	14527(1)	8170(1)	8332(1)	19(1)
C(19)	14904(1)	7354(1)	7589(1)	17(1)
C(20)	13972(1)	7050(1)	6506(1)	15(1)
C(21)	10790(1)	9034(1)	6510(1)	22(1)
C(22)	15591(2)	8509(1)	9489(1)	27(1)
C(23)	14399(1)	6138(1)	5733(1)	20(1)
C(24)	8621(1)	1443(1)	9284(1)	21(1)
C(25)	9037(1)	418(1)	8813(1)	22(1)
C(26)	7957(2)	-338(1)	7958(1)	25(1)
C(27)	6448(2)	-70(1)	7553(1)	27(1)
C(28)	6029(2)	951(1)	8008(1)	28(1)
C(29)	7105(2)	1700(1)	8866(1)	25(1)
C(30)	9768(2)	2255(1)	10224(1)	34(1)

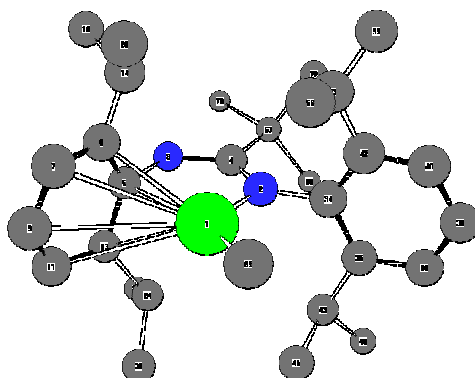
## 8.2 DFT-Rechnungen

Die Strukturen und Energien der Verbindungen **18'** und **18''** wurden ermittelt, indem eine komplette Energieoptimierung aller geometrischen Parameter durchgeführt wurde (Methode: b3lyp, Basissatz: svp). Als Ausgangspunkt wurden die Atomkoordinaten der Kristallstruktur **18** verwendet. Die Besetzungsanalyse wurde mit dem NBO Modul durchgeführt.<sup>[178]</sup>

Die abschließende Molekülstruktur, die dazugehörigen Atomkoordinaten und Energien, Bindungsabstände und NBO Atombesetzungen werden im Folgenden angegeben.

### 8.2.1 Verbindung 18'

Zn-N-Aryl-Koordination ohne H-Atome



! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	1.9528	-DE/DX = 0.0	!
! R2	R(1,5)	2.4787	-DE/DX = 0.0	!
	R(1,6)	2.779		
	R(1,7)	3.354		
	R(1,9)	3.649		
	R(1,11)	3.424		
	R(1,13)	2.866		
! R3	R(1,63)	1.9615	-DE/DX = 0.0	!
! R4	R(2,4)	1.3749	-DE/DX = 0.0	!
! R5	R(2,34)	1.4337	-DE/DX = 0.0	!
! R6	R(3,4)	1.3025	-DE/DX = 0.0	!
! R7	R(3,5)	1.3889	-DE/DX = 0.0	!
! R8	R(4,67)	1.5599	-DE/DX = 0.0	!
! R9	R(5,6)	1.4352	-DE/DX = 0.0	!
! R10	R(5,13)	1.4349	-DE/DX = 0.0	!
! R11	R(6,7)	1.4034	-DE/DX = 0.0	!
! R12	R(6,14)	1.5264	-DE/DX = 0.0	!
! R13	R(7,8)	1.0915	-DE/DX = 0.0	!
! R14	R(7,9)	1.394	-DE/DX = 0.0	!
! R15	R(9,10)	1.0925	-DE/DX = 0.0	!
! R16	R(9,11)	1.3951	-DE/DX = 0.0	!

! R17	R(11,12)	1.0916	-DE/DX =	0.0	!
! R18	R(11,13)	1.4019	-DE/DX =	0.0	!
! R19	R(13,24)	1.5256	-DE/DX =	0.0	!
! R20	R(14,15)	1.1009	-DE/DX =	0.0	!
! R21	R(14,16)	1.5415	-DE/DX =	0.0	!
! R22	R(14,20)	1.5345	-DE/DX =	0.0	!
! R23	R(16,17)	1.0995	-DE/DX =	0.0	!
! R24	R(16,18)	1.1026	-DE/DX =	0.0	!
! R25	R(16,19)	1.1026	-DE/DX =	0.0	!
! R26	R(20,21)	1.1022	-DE/DX =	0.0	!
! R27	R(20,22)	1.1017	-DE/DX =	0.0	!
! R28	R(20,23)	1.1015	-DE/DX =	0.0	!
! R29	R(24,25)	1.1007	-DE/DX =	0.0	!
! R30	R(24,26)	1.5416	-DE/DX =	0.0	!
! R31	R(24,30)	1.5345	-DE/DX =	0.0	!
! R32	R(26,27)	1.1026	-DE/DX =	0.0	!
! R33	R(26,28)	1.1027	-DE/DX =	0.0	!
! R34	R(26,29)	1.0995	-DE/DX =	0.0	!
! R35	R(30,31)	1.1015	-DE/DX =	0.0	!
! R36	R(30,32)	1.1017	-DE/DX =	0.0	!
! R37	R(30,33)	1.1023	-DE/DX =	0.0	!
! R38	R(34,35)	1.4251	-DE/DX =	0.0	!
! R39	R(34,42)	1.4253	-DE/DX =	0.0	!
! R40	R(35,36)	1.4021	-DE/DX =	0.0	!
! R41	R(35,43)	1.5284	-DE/DX =	0.0	!
! R42	R(36,37)	1.0922	-DE/DX =	0.0	!
! R43	R(36,38)	1.3927	-DE/DX =	0.0	!
! R44	R(38,39)	1.093	-DE/DX =	0.0	!
! R45	R(38,40)	1.3926	-DE/DX =	0.0	!
! R46	R(40,41)	1.0922	-DE/DX =	0.0	!
! R47	R(40,42)	1.4022	-DE/DX =	0.0	!
! R48	R(42,53)	1.5285	-DE/DX =	0.0	!
! R49	R(43,44)	1.0985	-DE/DX =	0.0	!
! R50	R(43,45)	1.5417	-DE/DX =	0.0	!
! R51	R(43,49)	1.5372	-DE/DX =	0.0	!
! R52	R(45,46)	1.1024	-DE/DX =	0.0	!
! R53	R(45,47)	1.1024	-DE/DX =	0.0	!
! R54	R(45,48)	1.1016	-DE/DX =	0.0	!
! R55	R(49,50)	1.1002	-DE/DX =	0.0	!
! R56	R(49,51)	1.1021	-DE/DX =	0.0	!
! R57	R(49,52)	1.1021	-DE/DX =	0.0	!
! R58	R(53,54)	1.0985	-DE/DX =	0.0	!
! R59	R(53,55)	1.5373	-DE/DX =	0.0	!
! R60	R(53,59)	1.5418	-DE/DX =	0.0	!
! R61	R(55,56)	1.102	-DE/DX =	0.0	!
! R62	R(55,57)	1.1021	-DE/DX =	0.0	!
! R63	R(55,58)	1.1002	-DE/DX =	0.0	!
! R64	R(59,60)	1.1014	-DE/DX =	0.0	!
! R65	R(59,61)	1.1025	-DE/DX =	0.0	!
! R66	R(59,62)	1.1023	-DE/DX =	0.0	!
! R67	R(63,64)	1.1018	-DE/DX =	0.0	!
! R68	R(63,65)	1.1007	-DE/DX =	-0.0001	!
! R69	R(63,66)	1.102	-DE/DX =	-0.0001	!
! R70	R(67,68)	1.5431	-DE/DX =	0.0	!
! R71	R(67,72)	1.5428	-DE/DX =	0.0	!
! R72	R(67,76)	1.5421	-DE/DX =	0.0	!
! R73	R(68,69)	1.1012	-DE/DX =	0.0	!
! R74	R(68,70)	1.0965	-DE/DX =	0.0	!
! R75	R(68,71)	1.102	-DE/DX =	0.0	!
! R76	R(72,73)	1.102	-DE/DX =	0.0	!
! R77	R(72,74)	1.0965	-DE/DX =	0.0	!
! R78	R(72,75)	1.1013	-DE/DX =	0.0	!
! R79	R(76,77)	1.1023	-DE/DX =	0.0	!
! R80	R(76,78)	1.0983	-DE/DX =	0.0	!
! R81	R(76,79)	1.0983	-DE/DX =	0.0	!
! A1	A(2,1,5)	76.6974	-DE/DX =	0.0	!
! A2	A(2,1,63)	153.981	-DE/DX =	-0.0001	!
! A3	A(5,1,63)	129.3143	-DE/DX =	0.0	!

! A4	A(1,2,4)	118.7591	-DE/DX =	0.0	!
! A5	A(1,2,34)	112.6255	-DE/DX =	0.0	!
! A6	A(4,2,34)	128.6154	-DE/DX =	0.0	!
! A7	A(4,3,5)	123.7574	-DE/DX =	0.0	!
! A8	A(2,4,3)	120.8894	-DE/DX =	0.0	!
! A9	A(2,4,67)	124.2156	-DE/DX =	0.0	!
! A10	A(3,4,67)	114.8944	-DE/DX =	0.0	!
! A11	A(1,5,3)	99.8648	-DE/DX =	0.0	!
! A12	A(1,5,6)	86.103	-DE/DX =	0.0001	!
! A13	A(1,5,13)	90.0768	-DE/DX =	-0.0001	!
! A14	A(3,5,6)	120.2533	-DE/DX =	0.0	!
! A15	A(3,5,13)	120.0631	-DE/DX =	0.0	!
! A16	A(6,5,13)	119.3059	-DE/DX =	0.0	!
! A17	A(5,6,7)	118.9988	-DE/DX =	0.0	!
! A18	A(5,6,14)	119.5638	-DE/DX =	0.0	!
! A19	A(7,6,14)	121.1615	-DE/DX =	0.0	!
! A20	A(6,7,8)	119.3182	-DE/DX =	0.0	!
! A21	A(6,7,9)	121.5076	-DE/DX =	0.0	!
! A22	A(8,7,9)	119.1712	-DE/DX =	0.0	!
! A23	A(7,9,10)	120.1808	-DE/DX =	0.0	!
! A24	A(7,9,11)	119.6289	-DE/DX =	0.0	!
! A25	A(10,9,11)	120.1901	-DE/DX =	0.0	!
! A26	A(9,11,12)	119.1238	-DE/DX =	0.0	!
! A27	A(9,11,13)	121.5572	-DE/DX =	0.0	!
! A28	A(12,11,13)	119.3163	-DE/DX =	0.0	!
! A29	A(5,13,11)	118.999	-DE/DX =	0.0	!
! A30	A(5,13,24)	119.5736	-DE/DX =	0.0	!
! A31	A(11,13,24)	121.1797	-DE/DX =	0.0	!
! A32	A(6,14,15)	107.0651	-DE/DX =	0.0	!
! A33	A(6,14,16)	109.9501	-DE/DX =	0.0	!
! A34	A(6,14,20)	114.2048	-DE/DX =	0.0	!
! A35	A(15,14,16)	106.8745	-DE/DX =	0.0	!
! A36	A(15,14,20)	107.4342	-DE/DX =	0.0	!
! A37	A(16,14,20)	110.945	-DE/DX =	0.0	!
! A38	A(14,16,17)	110.8785	-DE/DX =	0.0	!
! A39	A(14,16,18)	110.7313	-DE/DX =	0.0	!
! A40	A(14,16,19)	110.707	-DE/DX =	0.0	!
! A41	A(17,16,18)	108.2599	-DE/DX =	0.0	!
! A42	A(17,16,19)	108.2397	-DE/DX =	0.0	!
! A43	A(18,16,19)	107.918	-DE/DX =	0.0	!
! A44	A(14,20,21)	112.149	-DE/DX =	0.0	!
! A45	A(14,20,22)	110.0302	-DE/DX =	0.0	!
! A46	A(14,20,23)	111.942	-DE/DX =	0.0	!
! A47	A(21,20,22)	106.823	-DE/DX =	0.0	!
! A48	A(21,20,23)	107.8076	-DE/DX =	0.0	!
! A49	A(22,20,23)	107.8603	-DE/DX =	0.0	!
! A50	A(13,24,25)	106.9883	-DE/DX =	0.0	!
! A51	A(13,24,26)	109.9982	-DE/DX =	0.0	!
! A52	A(13,24,30)	114.217	-DE/DX =	0.0	!
! A53	A(25,24,26)	106.87	-DE/DX =	0.0	!
! A54	A(25,24,30)	107.4739	-DE/DX =	0.0	!
! A55	A(26,24,30)	110.9226	-DE/DX =	0.0	!
! A56	A(24,26,27)	110.7148	-DE/DX =	0.0	!
! A57	A(24,26,28)	110.7278	-DE/DX =	0.0	!
! A58	A(24,26,29)	110.8841	-DE/DX =	0.0	!
! A59	A(27,26,28)	107.9161	-DE/DX =	0.0	!
! A60	A(27,26,29)	108.2279	-DE/DX =	0.0	!
! A61	A(28,26,29)	108.2631	-DE/DX =	0.0	!
! A62	A(24,30,31)	111.9528	-DE/DX =	0.0	!
! A63	A(24,30,32)	110.0146	-DE/DX =	0.0	!
! A64	A(24,30,33)	112.1605	-DE/DX =	0.0	!
! A65	A(31,30,32)	107.8655	-DE/DX =	0.0	!
! A66	A(31,30,33)	107.8099	-DE/DX =	0.0	!
! A67	A(32,30,33)	106.8077	-DE/DX =	0.0	!
! A68	A(2,34,35)	120.0081	-DE/DX =	0.0	!
! A69	A(2,34,42)	120.1478	-DE/DX =	0.0	!
! A70	A(35,34,42)	119.4058	-DE/DX =	0.0	!
! A71	A(34,35,36)	119.0953	-DE/DX =	0.0	!



! A72	A(34,35,43)	121.8459	-DE/DX =	0.0	!
! A73	A(36,35,43)	118.9483	-DE/DX =	0.0	!
! A74	A(35,36,37)	119.3326	-DE/DX =	0.0	!
! A75	A(35,36,38)	121.4815	-DE/DX =	0.0	!
! A76	A(37,36,38)	119.1822	-DE/DX =	0.0	!
! A77	A(36,38,39)	120.3403	-DE/DX =	0.0	!
! A78	A(36,38,40)	119.3261	-DE/DX =	0.0	!
! A79	A(39,38,40)	120.3243	-DE/DX =	0.0	!
! A80	A(38,40,41)	119.1525	-DE/DX =	0.0	!
! A81	A(38,40,42)	121.5149	-DE/DX =	0.0	!
! A82	A(41,40,42)	119.3298	-DE/DX =	0.0	!
! A83	A(34,42,40)	119.0553	-DE/DX =	0.0	!
! A84	A(34,42,53)	121.9534	-DE/DX =	0.0	!
! A85	A(40,42,53)	118.8838	-DE/DX =	0.0	!
! A86	A(35,43,44)	107.3689	-DE/DX =	0.0	!
! A87	A(35,43,45)	110.226	-DE/DX =	0.0	!
! A88	A(35,43,49)	114.0809	-DE/DX =	0.0	!
! A89	A(44,43,45)	107.329	-DE/DX =	0.0	!
! A90	A(44,43,49)	107.4656	-DE/DX =	0.0	!
! A91	A(45,43,49)	110.0795	-DE/DX =	0.0	!
! A92	A(43,45,46)	110.8555	-DE/DX =	0.0	!
! A93	A(43,45,47)	110.9771	-DE/DX =	0.0	!
! A94	A(43,45,48)	111.9308	-DE/DX =	0.0	!
! A95	A(46,45,47)	107.9197	-DE/DX =	0.0	!
! A96	A(46,45,48)	107.1249	-DE/DX =	0.0	!
! A97	A(47,45,48)	107.8468	-DE/DX =	0.0	!
! A98	A(43,49,50)	111.9683	-DE/DX =	0.0	!
! A99	A(43,49,51)	110.0994	-DE/DX =	0.0	!
! A100	A(43,49,52)	112.0924	-DE/DX =	0.0	!
! A101	A(50,49,51)	107.8616	-DE/DX =	0.0	!
! A102	A(50,49,52)	107.7271	-DE/DX =	0.0	!
! A103	A(51,49,52)	106.8634	-DE/DX =	0.0	!
! A104	A(42,53,54)	107.3602	-DE/DX =	0.0	!
! A105	A(42,53,55)	114.0517	-DE/DX =	0.0	!
! A106	A(42,53,59)	110.292	-DE/DX =	0.0	!
! A107	A(54,53,55)	107.4503	-DE/DX =	0.0	!
! A108	A(54,53,59)	107.3749	-DE/DX =	0.0	!
! A109	A(55,53,59)	110.0248	-DE/DX =	0.0	!
! A110	A(53,55,56)	112.0542	-DE/DX =	0.0	!
! A111	A(53,55,57)	110.0952	-DE/DX =	0.0	!
! A112	A(53,55,58)	111.994	-DE/DX =	0.0	!
! A113	A(56,55,57)	106.8628	-DE/DX =	0.0	!
! A114	A(56,55,58)	107.7333	-DE/DX =	0.0	!
! A115	A(57,55,58)	107.8733	-DE/DX =	0.0	!
! A116	A(53,59,60)	111.9521	-DE/DX =	0.0	!
! A117	A(53,59,61)	110.9555	-DE/DX =	0.0	!
! A118	A(53,59,62)	110.8797	-DE/DX =	0.0	!
! A119	A(60,59,61)	107.8464	-DE/DX =	0.0	!
! A120	A(60,59,62)	107.0979	-DE/DX =	0.0	!
! A121	A(61,59,62)	107.9218	-DE/DX =	0.0	!
! A122	A(1,63,64)	111.0751	-DE/DX =	-0.0001	!
! A123	A(1,63,65)	110.4561	-DE/DX =	0.0	!
! A124	A(1,63,66)	110.9422	-DE/DX =	0.0	!
! A125	A(64,63,65)	108.5595	-DE/DX =	0.0	!
! A126	A(64,63,66)	107.8679	-DE/DX =	0.0	!
! A127	A(65,63,66)	107.8258	-DE/DX =	0.0	!
! A128	A(4,67,68)	111.3849	-DE/DX =	0.0	!
! A129	A(4,67,72)	111.2525	-DE/DX =	0.0	!
! A130	A(4,67,76)	109.6683	-DE/DX =	0.0	!
! A131	A(68,67,72)	109.199	-DE/DX =	0.0	!
! A132	A(68,67,76)	107.5596	-DE/DX =	0.0	!
! A133	A(72,67,76)	107.635	-DE/DX =	0.0	!
! A134	A(67,68,69)	111.3386	-DE/DX =	0.0	!
! A135	A(67,68,70)	112.4471	-DE/DX =	0.0	!
! A136	A(67,68,71)	109.2562	-DE/DX =	0.0	!
! A137	A(69,68,70)	108.6353	-DE/DX =	0.0	!
! A138	A(69,68,71)	107.4798	-DE/DX =	0.0	!
! A139	A(70,68,71)	107.4913	-DE/DX =	0.0	!

## 8 ANHANG

! A140	A(67,72,73)	109.315	-DE/DX =	0.0	!
! A141	A(67,72,74)	112.3678	-DE/DX =	0.0	!
! A142	A(67,72,75)	111.3528	-DE/DX =	0.0	!
! A143	A(73,72,74)	107.4989	-DE/DX =	0.0	!
! A144	A(73,72,75)	107.4699	-DE/DX =	0.0	!
! A145	A(74,72,75)	108.6461	-DE/DX =	0.0	!
! A146	A(67,76,77)	109.022	-DE/DX =	0.0	!
! A147	A(67,76,78)	111.7387	-DE/DX =	0.0	!
! A148	A(67,76,79)	111.7219	-DE/DX =	0.0	!
! A149	A(77,76,78)	108.4469	-DE/DX =	0.0	!
! A150	A(77,76,79)	108.4476	-DE/DX =	0.0	!
! A151	A(78,76,79)	107.3561	-DE/DX =	0.0	!

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	30	0	-0.495293	-0.098936	-1.449078
2	7	0	0.637963	0.003352	0.137992
3	7	0	-1.256192	0.025156	1.493468
4	6	0	0.040987	0.036893	1.376038
5	6	0	-2.128636	-0.011009	0.413336
6	6	0	-2.613711	-1.267365	-0.082579
7	6	0	-3.614403	-1.269795	-1.066473
8	1	0	-3.996639	-2.222414	-1.437689
9	6	0	-4.141829	-0.082624	-1.572077
10	1	0	-4.920026	-0.109806	-2.338454
11	6	0	-3.668073	1.140315	-1.096373
12	1	0	-4.093415	2.064811	-1.491354
13	6	0	-2.668883	1.208633	-0.115482
14	6	0	-2.135745	-2.566255	0.561070
15	1	0	-1.087847	-2.411633	0.861093
16	6	0	-2.934793	-2.839303	1.850716
17	1	0	-2.866066	-1.987123	2.542105
18	1	0	-2.549535	-3.734535	2.366417
19	1	0	-3.999222	-3.012082	1.620645
20	6	0	-2.171547	-3.782209	-0.374205
21	1	0	-3.201611	-4.080622	-0.628555
22	1	0	-1.700217	-4.649109	0.115726
23	1	0	-1.633323	-3.592748	-1.316426
24	6	0	-2.243342	2.544169	0.486855
25	1	0	-1.188788	2.441102	0.784919
26	6	0	-3.046625	2.822354	1.772938
27	1	0	-4.118498	2.944015	1.544660
28	1	0	-2.696253	3.747784	2.259414
29	1	0	-2.939228	1.994805	2.488854
30	6	0	-2.334225	3.729667	-0.483208
31	1	0	-1.794648	3.534652	-1.423457
32	1	0	-1.895431	4.628824	-0.021948
33	1	0	-3.377131	3.979023	-0.738468
34	6	0	2.034978	0.034465	-0.182883
35	6	0	2.676773	1.277969	-0.452770
36	6	0	4.023392	1.279589	-0.843132
37	1	0	4.521730	2.230978	-1.041855
38	6	0	4.737281	0.093750	-0.997698
39	1	0	5.787479	0.116894	-1.299787
40	6	0	4.093165	-1.122701	-0.786029
41	1	0	4.646702	-2.051664	-0.939658
42	6	0	2.748460	-1.181400	-0.392924
43	6	0	1.916431	2.603246	-0.413125
44	1	0	1.011089	2.444034	0.188320
45	6	0	1.461419	2.999350	-1.831928
46	1	0	2.329766	3.167990	-2.489793
47	1	0	0.866503	3.927222	-1.810944
48	1	0	0.846693	2.214699	-2.300926
49	6	0	2.701121	3.757522	0.230954

50	1	0	3.080928	3.490824	1.228457
51	1	0	2.052132	4.641377	0.341545
52	1	0	3.561568	4.067617	-0.383854
53	6	0	2.069430	-2.546653	-0.285879
54	1	0	1.149972	-2.410418	0.299584
55	6	0	2.916188	-3.613386	0.427168
56	1	0	3.802245	-3.900113	-0.161912
57	1	0	2.322431	-4.529555	0.578067
58	1	0	3.265406	-3.271184	1.412736
59	6	0	1.655175	-3.048845	-1.683473
60	1	0	1.003872	-2.328753	-2.203375
61	1	0	1.112555	-4.006014	-1.613676
62	1	0	2.539523	-3.206069	-2.322521
63	6	0	-0.817906	-0.193549	-3.381601
64	1	0	0.014289	0.258308	-3.944787
65	1	0	-1.746499	0.336563	-3.643014
66	1	0	-0.921839	-1.239453	-3.712851
67	6	0	0.822047	0.084283	2.725438
68	6	0	1.684028	1.359763	2.832144
69	1	0	1.075996	2.267161	2.692305
70	1	0	2.504775	1.372464	2.105101
71	1	0	2.131546	1.412905	3.837834
72	6	0	1.726299	-1.154551	2.891987
73	1	0	2.171197	-1.148198	3.900184
74	1	0	2.549873	-1.170339	2.168280
75	1	0	1.150519	-2.087815	2.790578
76	6	0	-0.174807	0.096647	3.902002
77	1	0	0.387891	0.129389	4.849324
78	1	0	-0.810358	-0.799023	3.906090
79	1	0	-0.839617	0.969924	3.862318

## Summary of Natural Population Analysis:

## Natural Population

Atom	No	Natural Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
Zn	1	1.18878	17.99687	10.81036	0.00400	28.81122
N	2	-0.83886	1.99925	5.82508	0.01453	7.83886
N	3	-0.60921	1.99911	5.59231	0.01779	7.60921
C	4	0.54415	1.99889	3.41926	0.03770	5.45585
C	5	0.10570	1.99878	3.86401	0.03151	5.89430
C	6	-0.08119	1.99886	4.05966	0.02267	6.08119
C	7	-0.21121	1.99886	4.19688	0.01547	6.21121
H	8	0.22609	0.00000	0.77094	0.00297	0.77391
C	9	-0.21892	1.99891	4.20386	0.01614	6.21892
H	10	0.22499	0.00000	0.77227	0.00273	0.77501
C	11	-0.21280	1.99886	4.19878	0.01516	6.21280
H	12	0.22583	0.00000	0.77119	0.00297	0.77417
C	13	-0.06850	1.99884	4.04739	0.02227	6.06850
C	14	-0.25084	1.99896	4.23609	0.01579	6.25084
H	15	0.23411	0.00000	0.76112	0.00476	0.76589
C	16	-0.61490	1.99922	4.60532	0.01037	6.61490
H	17	0.22943	0.00000	0.76735	0.00322	0.77057
H	18	0.21219	0.00000	0.78532	0.00248	0.78781
H	19	0.20901	0.00000	0.78825	0.00274	0.79099
C	20	-0.62643	1.99923	4.61688	0.01031	6.62643
H	21	0.20898	0.00000	0.78826	0.00277	0.79102
H	22	0.22118	0.00000	0.77644	0.00239	0.77882
H	23	0.21691	0.00000	0.78048	0.00261	0.78309
C	24	-0.25032	1.99896	4.23566	0.01571	6.25032
H	25	0.23404	0.00000	0.76112	0.00484	0.76596
C	26	-0.61508	1.99922	4.60556	0.01030	6.61508
H	27	0.20879	0.00000	0.78846	0.00275	0.79121
H	28	0.21203	0.00000	0.78549	0.00249	0.78797
H	29	0.22939	0.00000	0.76741	0.00320	0.77061
C	30	-0.62645	1.99923	4.61695	0.01027	6.62645

## 8 ANHANG

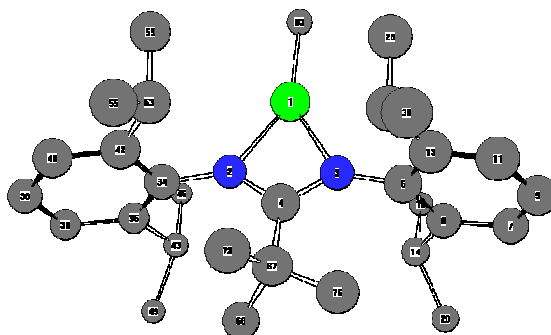
H	31	0.21720	0.00000	0.78018	0.00262	0.78280
H	32	0.22092	0.00000	0.77669	0.00239	0.77908
H	33	0.20865	0.00000	0.78857	0.00278	0.79135
C	34	0.16928	1.99869	3.80976	0.02226	5.83072
C	35	-0.03951	1.99878	4.02101	0.01971	6.03951
C	36	-0.22261	1.99887	4.20850	0.01524	6.22261
H	37	0.21970	0.00000	0.77726	0.00303	0.78030
C	38	-0.20975	1.99891	4.19500	0.01584	6.20975
H	39	0.22120	0.00000	0.77603	0.00277	0.77880
C	40	-0.22243	1.99887	4.20830	0.01526	6.22243
H	41	0.21958	0.00000	0.77738	0.00303	0.78042
C	42	-0.03980	1.99878	4.02133	0.01969	6.03980
C	43	-0.25465	1.99896	4.24100	0.01469	6.25465
H	44	0.23247	0.00000	0.76228	0.00525	0.76753
C	45	-0.61200	1.99921	4.60268	0.01010	6.61200
H	46	0.21482	0.00000	0.78252	0.00266	0.78518
H	47	0.21506	0.00000	0.78240	0.00254	0.78494
H	48	0.20751	0.00000	0.78969	0.00280	0.79249
C	49	-0.62022	1.99923	4.61080	0.01019	6.62022
H	50	0.22004	0.00000	0.77763	0.00233	0.77996
H	51	0.21781	0.00000	0.77977	0.00242	0.78219
H	52	0.20741	0.00000	0.78994	0.00264	0.79259
C	53	-0.25529	1.99896	4.24165	0.01468	6.25529
H	54	0.23233	0.00000	0.76248	0.00519	0.76767
C	55	-0.61971	1.99923	4.61029	0.01019	6.61971
H	56	0.20742	0.00000	0.78995	0.00264	0.79258
H	57	0.21765	0.00000	0.77992	0.00242	0.78235
H	58	0.21996	0.00000	0.77772	0.00233	0.78004
C	59	-0.61242	1.99921	4.60312	0.01009	6.61242
H	60	0.20800	0.00000	0.78919	0.00281	0.79200
H	61	0.21498	0.00000	0.78248	0.00254	0.78502
H	62	0.21490	0.00000	0.78244	0.00265	0.78510
C	63	-1.20773	1.99934	5.19489	0.01349	7.20773
H	64	0.22815	0.00000	0.77003	0.00182	0.77185
H	65	0.23315	0.00000	0.76506	0.00179	0.76685
H	66	0.22885	0.00000	0.76942	0.00173	0.77115
C	67	-0.09723	1.99883	4.08388	0.01452	6.09723
C	68	-0.62438	1.99917	4.61168	0.01352	6.62438
H	69	0.21604	0.00000	0.78134	0.00262	0.78396
H	70	0.22226	0.00000	0.77466	0.00309	0.77774
H	71	0.21976	0.00000	0.77774	0.00249	0.78024
C	72	-0.62423	1.99917	4.61154	0.01353	6.62423
H	73	0.21975	0.00000	0.77776	0.00249	0.78025
H	74	0.22192	0.00000	0.77497	0.00311	0.77808
H	75	0.21600	0.00000	0.78140	0.00260	0.78400
C	76	-0.61867	1.99920	4.60630	0.01317	6.61867
H	77	0.20884	0.00000	0.78866	0.00250	0.79116
H	78	0.22594	0.00000	0.77147	0.00259	0.77406
H	79	0.22614	0.00000	0.77128	0.00258	0.77386
=====						
* Total *		0.00000	81.96549	187.38819	0.64632	270.00000

Natural Population

-----	
Core	81.96549 ( 99.9579% of 82)
Valence	187.38819 ( 99.6746% of 188)
Natural Minimal Basis	269.35368 ( 99.7606% of 270)
Natural Rydberg Basis	0.64632 ( 0.2394% of 270)
-----	

## 8.2.2 Verbindung 18''

Zn-N-N-Koordination ohne H-Atome



! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	2.0556	-DE/DX = 0.0	!
! R2	R(1,63)	1.9661	-DE/DX = 0.0	!
! R3	R(2,4)	1.346	-DE/DX = 0.0	!
! R4	R(2,34)	1.4131	-DE/DX = 0.0	!
! R5	R(3,4)	1.3392	-DE/DX = 0.0	!
! R6	R(3,5)	1.412	-DE/DX = 0.0	!
! R7	R(4,67)	1.5577	-DE/DX = 0.0	!
! R8	R(5,6)	1.4211	-DE/DX = 0.0	!
! R9	R(5,13)	1.421	-DE/DX = 0.0	!
! R10	R(6,7)	1.4014	-DE/DX = 0.0	!
! R11	R(6,14)	1.5268	-DE/DX = 0.0	!
! R12	R(6,79)	2.7199	-DE/DX = 0.0	!
! R13	R(7,8)	1.0922	-DE/DX = 0.0	!
! R14	R(7,9)	1.3943	-DE/DX = 0.0	!
! R15	R(9,10)	1.093	-DE/DX = 0.0	!
! R16	R(9,11)	1.3942	-DE/DX = 0.0	!
! R17	R(11,12)	1.0922	-DE/DX = 0.0	!
! R18	R(11,13)	1.4014	-DE/DX = 0.0	!
! R19	R(13,24)	1.5268	-DE/DX = 0.0	!
! R20	R(13,78)	2.7252	-DE/DX = 0.0	!
! R21	R(14,15)	1.1007	-DE/DX = 0.0	!
! R22	R(14,16)	1.5411	-DE/DX = 0.0	!
! R23	R(14,20)	1.536	-DE/DX = 0.0	!
! R24	R(16,17)	1.1015	-DE/DX = 0.0	!
! R25	R(16,18)	1.1028	-DE/DX = 0.0	!
! R26	R(16,19)	1.1024	-DE/DX = 0.0	!
! R27	R(20,21)	1.102	-DE/DX = 0.0	!
! R28	R(20,22)	1.1021	-DE/DX = 0.0	!
! R29	R(20,23)	1.1017	-DE/DX = 0.0	!
! R30	R(24,25)	1.1007	-DE/DX = 0.0	!
! R31	R(24,26)	1.5411	-DE/DX = 0.0	!
! R32	R(24,30)	1.536	-DE/DX = 0.0	!
! R33	R(26,27)	1.1025	-DE/DX = 0.0	!
! R34	R(26,28)	1.1028	-DE/DX = 0.0	!
! R35	R(26,29)	1.1016	-DE/DX = 0.0	!
! R36	R(30,31)	1.1017	-DE/DX = 0.0	!
! R37	R(30,32)	1.1021	-DE/DX = 0.0	!
! R38	R(30,33)	1.102	-DE/DX = 0.0	!
! R39	R(34,35)	1.4235	-DE/DX = 0.0	!
! R40	R(34,42)	1.4235	-DE/DX = 0.0	!
! R41	R(35,36)	1.4018	-DE/DX = 0.0	!
! R42	R(35,43)	1.5276	-DE/DX = 0.0	!
! R43	R(36,37)	1.0921	-DE/DX = 0.0	!
! R44	R(36,38)	1.3938	-DE/DX = 0.0	!
! R45	R(38,39)	1.093	-DE/DX = 0.0	!
! R46	R(38,40)	1.3938	-DE/DX = 0.0	!
! R47	R(40,41)	1.0921	-DE/DX = 0.0	!

! R48	R(40,42)	1.4018	-DE/DX =	0.0	!
! R49	R(42,53)	1.5275	-DE/DX =	0.0	!
! R50	R(43,44)	1.0991	-DE/DX =	0.0	!
! R51	R(43,45)	1.542	-DE/DX =	0.0	!
! R52	R(43,49)	1.5356	-DE/DX =	0.0	!
! R53	R(45,46)	1.1024	-DE/DX =	0.0	!
! R54	R(45,47)	1.1029	-DE/DX =	0.0	!
! R55	R(45,48)	1.1015	-DE/DX =	0.0	!
! R56	R(49,50)	1.1013	-DE/DX =	0.0	!
! R57	R(49,51)	1.1021	-DE/DX =	0.0	!
! R58	R(49,52)	1.102	-DE/DX =	0.0	!
! R59	R(53,54)	1.0991	-DE/DX =	0.0	!
! R60	R(53,55)	1.5357	-DE/DX =	0.0	!
! R61	R(53,59)	1.542	-DE/DX =	0.0	!
! R62	R(55,56)	1.102	-DE/DX =	0.0	!
! R63	R(55,57)	1.1021	-DE/DX =	0.0	!
! R64	R(55,58)	1.1013	-DE/DX =	0.0	!
! R65	R(59,60)	1.1016	-DE/DX =	0.0	!
! R66	R(59,61)	1.1029	-DE/DX =	0.0	!
! R67	R(59,62)	1.1024	-DE/DX =	0.0	!
! R68	R(63,64)	1.1021	-DE/DX =	0.0	!
! R69	R(63,65)	1.1021	-DE/DX =	0.0	!
! R70	R(63,66)	1.1027	-DE/DX =	0.0	!
! R71	R(67,68)	1.5457	-DE/DX =	0.0	!
! R72	R(67,72)	1.5457	-DE/DX =	0.0	!
! R73	R(67,76)	1.5407	-DE/DX =	0.0	!
! R74	R(68,69)	1.1011	-DE/DX =	0.0	!
! R75	R(68,70)	1.0966	-DE/DX =	0.0	!
! R76	R(68,71)	1.1018	-DE/DX =	0.0	!
! R77	R(72,73)	1.1018	-DE/DX =	0.0	!
! R78	R(72,74)	1.0966	-DE/DX =	0.0	!
! R79	R(72,75)	1.1011	-DE/DX =	0.0	!
! R80	R(76,77)	1.1015	-DE/DX =	0.0	!
! R81	R(76,78)	1.0973	-DE/DX =	0.0	!
! R82	R(76,79)	1.0973	-DE/DX =	0.0	!
! A1	A(2,1,63)	148.5533	-DE/DX =	0.0	!
! A2	A(1,2,4)	92.7823	-DE/DX =	0.0	!
! A3	A(1,2,34)	133.7013	-DE/DX =	0.0	!
! A4	A(4,2,34)	133.5164	-DE/DX =	0.0	!
! A5	A(4,3,5)	134.5924	-DE/DX =	0.0	!
! A6	A(2,4,3)	110.3082	-DE/DX =	0.0	!
! A7	A(2,4,67)	123.7214	-DE/DX =	0.0	!
! A8	A(3,4,67)	125.9703	-DE/DX =	0.0	!
! A9	A(3,5,6)	119.7288	-DE/DX =	0.0	!
! A10	A(3,5,13)	119.6951	-DE/DX =	0.0	!
! A11	A(6,5,13)	120.1541	-DE/DX =	0.0	!
! A12	A(5,6,7)	118.8103	-DE/DX =	0.0	!
! A13	A(5,6,14)	120.695	-DE/DX =	0.0	!
! A14	A(7,6,14)	120.4493	-DE/DX =	0.0	!
! A15	A(6,7,8)	119.5184	-DE/DX =	0.0	!
! A16	A(6,7,9)	121.3274	-DE/DX =	0.0	!
! A17	A(8,7,9)	119.1537	-DE/DX =	0.0	!
! A18	A(7,9,10)	120.2215	-DE/DX =	0.0	!
! A19	A(7,9,11)	119.5515	-DE/DX =	0.0	!
! A20	A(10,9,11)	120.2261	-DE/DX =	0.0	!
! A21	A(9,11,12)	119.1646	-DE/DX =	0.0	!
! A22	A(9,11,13)	121.3201	-DE/DX =	0.0	!
! A23	A(12,11,13)	119.5148	-DE/DX =	0.0	!
! A24	A(5,13,11)	118.8202	-DE/DX =	0.0	!
! A25	A(5,13,24)	120.7022	-DE/DX =	0.0	!
! A26	A(11,13,24)	120.4322	-DE/DX =	0.0	!
! A27	A(6,14,15)	107.155	-DE/DX =	0.0	!
! A28	A(6,14,16)	110.575	-DE/DX =	0.0	!
! A29	A(6,14,20)	113.9536	-DE/DX =	0.0	!
! A30	A(15,14,16)	107.0117	-DE/DX =	0.0	!
! A31	A(15,14,20)	106.9987	-DE/DX =	0.0	!
! A32	A(16,14,20)	110.7784	-DE/DX =	0.0	!
! A33	A(14,16,17)	111.5316	-DE/DX =	0.0	!

! A34	A(14,16,18)	111.1089	-DE/DX =	0.0	!
! A35	A(14,16,19)	110.7986	-DE/DX =	0.0	!
! A36	A(17,16,18)	107.9478	-DE/DX =	0.0	!
! A37	A(17,16,19)	107.3299	-DE/DX =	0.0	!
! A38	A(18,16,19)	107.9568	-DE/DX =	0.0	!
! A39	A(14,20,21)	112.217	-DE/DX =	0.0	!
! A40	A(14,20,22)	110.2277	-DE/DX =	0.0	!
! A41	A(14,20,23)	111.687	-DE/DX =	0.0	!
! A42	A(21,20,22)	106.889	-DE/DX =	0.0	!
! A43	A(21,20,23)	107.6723	-DE/DX =	0.0	!
! A44	A(22,20,23)	107.9276	-DE/DX =	0.0	!
! A45	A(13,24,25)	107.1472	-DE/DX =	0.0	!
! A46	A(13,24,26)	110.563	-DE/DX =	0.0	!
! A47	A(13,24,30)	113.9324	-DE/DX =	0.0	!
! A48	A(25,24,26)	107.0262	-DE/DX =	0.0	!
! A49	A(25,24,30)	107.0157	-DE/DX =	0.0	!
! A50	A(26,24,30)	110.7907	-DE/DX =	0.0	!
! A51	A(24,26,27)	110.8058	-DE/DX =	0.0	!
! A52	A(24,26,28)	111.1101	-DE/DX =	0.0	!
! A53	A(24,26,29)	111.5351	-DE/DX =	0.0	!
! A54	A(27,26,28)	107.9477	-DE/DX =	0.0	!
! A55	A(27,26,29)	107.3102	-DE/DX =	0.0	!
! A56	A(28,26,29)	107.9639	-DE/DX =	0.0	!
! A57	A(24,30,31)	111.6827	-DE/DX =	0.0	!
! A58	A(24,30,32)	110.2376	-DE/DX =	0.0	!
! A59	A(24,30,33)	112.2114	-DE/DX =	0.0	!
! A60	A(31,30,32)	107.926	-DE/DX =	0.0	!
! A61	A(31,30,33)	107.6682	-DE/DX =	0.0	!
! A62	A(32,30,33)	106.8951	-DE/DX =	0.0	!
! A63	A(2,34,35)	119.8269	-DE/DX =	0.0	!
! A64	A(2,34,42)	119.8213	-DE/DX =	0.0	!
! A65	A(35,34,42)	119.7677	-DE/DX =	0.0	!
! A66	A(34,35,36)	118.8963	-DE/DX =	0.0	!
! A67	A(34,35,43)	120.8874	-DE/DX =	0.0	!
! A68	A(36,35,43)	120.0576	-DE/DX =	0.0	!
! A69	A(35,36,37)	119.4359	-DE/DX =	0.0	!
! A70	A(35,36,38)	121.3756	-DE/DX =	0.0	!
! A71	A(37,36,38)	119.1841	-DE/DX =	0.0	!
! A72	A(36,38,39)	120.2531	-DE/DX =	0.0	!
! A73	A(36,38,40)	119.4777	-DE/DX =	0.0	!
! A74	A(39,38,40)	120.2552	-DE/DX =	0.0	!
! A75	A(38,40,41)	119.1895	-DE/DX =	0.0	!
! A76	A(38,40,42)	121.3706	-DE/DX =	0.0	!
! A77	A(41,40,42)	119.4355	-DE/DX =	0.0	!
! A78	A(34,42,40)	118.9024	-DE/DX =	0.0	!
! A79	A(34,42,53)	120.8872	-DE/DX =	0.0	!
! A80	A(40,42,53)	120.0506	-DE/DX =	0.0	!
! A81	A(35,43,44)	107.3946	-DE/DX =	0.0	!
! A82	A(35,43,45)	110.0254	-DE/DX =	0.0	!
! A83	A(35,43,49)	114.238	-DE/DX =	0.0	!
! A84	A(44,43,45)	106.9062	-DE/DX =	0.0	!
! A85	A(44,43,49)	107.2804	-DE/DX =	0.0	!
! A86	A(45,43,49)	110.6465	-DE/DX =	0.0	!
! A87	A(43,45,46)	110.9296	-DE/DX =	0.0	!
! A88	A(43,45,47)	111.0014	-DE/DX =	0.0	!
! A89	A(43,45,48)	111.5241	-DE/DX =	0.0	!
! A90	A(46,45,47)	107.9206	-DE/DX =	0.0	!
! A91	A(46,45,48)	107.3909	-DE/DX =	0.0	!
! A92	A(47,45,48)	107.9075	-DE/DX =	0.0	!
! A93	A(43,49,50)	111.8005	-DE/DX =	0.0	!
! A94	A(43,49,51)	110.1939	-DE/DX =	0.0	!
! A95	A(43,49,52)	112.1567	-DE/DX =	0.0	!
! A96	A(50,49,51)	107.8956	-DE/DX =	0.0	!
! A97	A(50,49,52)	107.7005	-DE/DX =	0.0	!
! A98	A(51,49,52)	106.8695	-DE/DX =	0.0	!
! A99	A(42,53,54)	107.3903	-DE/DX =	0.0	!
! A100	A(42,53,55)	114.238	-DE/DX =	0.0	!
! A101	A(42,53,59)	110.0092	-DE/DX =	0.0	!

! A102	A(54,53,55)	107.2867	-DE/DX =	0.0	!
! A103	A(54,53,59)	106.9214	-DE/DX =	0.0	!
! A104	A(55,53,59)	110.6473	-DE/DX =	0.0	!
! A105	A(53,55,56)	112.1545	-DE/DX =	0.0	!
! A106	A(53,55,57)	110.2002	-DE/DX =	0.0	!
! A107	A(53,55,58)	111.799	-DE/DX =	0.0	!
! A108	A(56,55,57)	106.8721	-DE/DX =	0.0	!
! A109	A(56,55,58)	107.6993	-DE/DX =	0.0	!
! A110	A(57,55,58)	107.8916	-DE/DX =	0.0	!
! A111	A(53,59,60)	111.5339	-DE/DX =	0.0	!
! A112	A(53,59,61)	111.004	-DE/DX =	0.0	!
! A113	A(53,59,62)	110.9283	-DE/DX =	0.0	!
! A114	A(60,59,61)	107.9241	-DE/DX =	0.0	!
! A115	A(60,59,62)	107.3673	-DE/DX =	0.0	!
! A116	A(61,59,62)	107.9156	-DE/DX =	0.0	!
! A117	A(1,63,64)	111.3504	-DE/DX =	0.0	!
! A118	A(1,63,65)	111.185	-DE/DX =	0.0	!
! A119	A(1,63,66)	110.7706	-DE/DX =	0.0	!
! A120	A(64,63,65)	108.0912	-DE/DX =	0.0	!
! A121	A(64,63,66)	107.6384	-DE/DX =	0.0	!
! A122	A(65,63,66)	107.6443	-DE/DX =	0.0	!
! A123	A(4,67,68)	109.6394	-DE/DX =	0.0	!
! A124	A(4,67,72)	109.5573	-DE/DX =	0.0	!
! A125	A(4,67,76)	113.8402	-DE/DX =	0.0	!
! A126	A(68,67,72)	108.9852	-DE/DX =	0.0	!
! A127	A(68,67,76)	107.3508	-DE/DX =	0.0	!
! A128	A(72,67,76)	107.3398	-DE/DX =	0.0	!
! A129	A(67,68,69)	111.4784	-DE/DX =	0.0	!
! A130	A(67,68,70)	112.3416	-DE/DX =	0.0	!
! A131	A(67,68,71)	109.0304	-DE/DX =	0.0	!
! A132	A(69,68,70)	108.6422	-DE/DX =	0.0	!
! A133	A(69,68,71)	107.4877	-DE/DX =	0.0	!
! A134	A(70,68,71)	107.6752	-DE/DX =	0.0	!
! A135	A(67,72,73)	109.0355	-DE/DX =	0.0	!
! A136	A(67,72,74)	112.3367	-DE/DX =	0.0	!
! A137	A(67,72,75)	111.4692	-DE/DX =	0.0	!
! A138	A(73,72,74)	107.6781	-DE/DX =	0.0	!
! A139	A(73,72,75)	107.4953	-DE/DX =	0.0	!
! A140	A(74,72,75)	108.6419	-DE/DX =	0.0	!
! A141	A(67,76,77)	108.1384	-DE/DX =	0.0	!
! A142	A(67,76,78)	112.7631	-DE/DX =	0.0	!
! A143	A(67,76,79)	112.7723	-DE/DX =	0.0	!
! A144	A(77,76,78)	107.5865	-DE/DX =	0.0	!
! A145	A(77,76,79)	107.5875	-DE/DX =	0.0	!
! A146	A(78,76,79)	107.7521	-DE/DX =	0.0	!

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	30	0	-0.000868	-0.012781	1.863992
2	7	0	-1.084907	-0.001751	0.117548
3	7	0	1.118836	-0.002130	0.122726
4	6	0	0.022911	0.002005	-0.646967
5	6	0	2.507951	0.002133	-0.130346
6	6	0	3.212097	1.235632	-0.176315
7	6	0	4.607755	1.212320	-0.300503
8	1	0	5.160130	2.153591	-0.341573
9	6	0	5.309553	0.009445	-0.367818
10	1	0	6.398192	0.012359	-0.465148
11	6	0	4.613902	-1.197065	-0.303209
12	1	0	5.170885	-2.135560	-0.346379
13	6	0	3.218341	-1.227560	-0.179240
14	6	0	2.469768	2.562523	-0.036546
15	1	0	1.434996	2.392458	-0.371118
16	6	0	2.400818	2.991408	1.442084
17	1	0	1.940120	2.211108	2.068268



18	1	0	1.810002	3.915027	1.560584
19	1	0	3.410519	3.180102	1.842441
20	6	0	3.042708	3.692142	-0.905401
21	1	0	4.043082	4.009652	-0.569540
22	1	0	2.391279	4.579685	-0.854692
23	1	0	3.124503	3.391459	-1.962065
24	6	0	2.482968	-2.558610	-0.042847
25	1	0	1.444997	-2.390778	-0.368522
26	6	0	2.427350	-2.997508	1.433404
27	1	0	3.440804	-3.185610	1.824461
28	1	0	1.840540	-3.923878	1.550528
29	1	0	1.969499	-2.222714	2.068623
30	6	0	3.054786	-3.679520	-0.923732
31	1	0	3.126672	-3.371342	-1.978960
32	1	0	2.408425	-4.570827	-0.873923
33	1	0	4.059466	-3.993882	-0.597929
34	6	0	-2.467795	0.000663	-0.173194
35	6	0	-3.178878	1.232918	-0.222149
36	6	0	-4.564696	1.207439	-0.431695
37	1	0	-5.116870	2.148123	-0.484610
38	6	0	-5.257465	0.004629	-0.558549
39	1	0	-6.337334	0.006272	-0.727513
40	6	0	-4.567046	-1.200338	-0.439881
41	1	0	-5.120965	-2.139630	-0.499170
42	6	0	-3.181279	-1.229811	-0.230525
43	6	0	-2.470842	2.558319	0.052513
44	1	0	-1.408963	2.421145	-0.195549
45	6	0	-2.540512	2.892496	1.556253
46	1	0	-3.584051	3.042936	1.878297
47	1	0	-1.979216	3.814466	1.782690
48	1	0	-2.120191	2.080593	2.170557
49	6	0	-2.987354	3.735038	-0.788167
50	1	0	-2.972551	3.505799	-1.865221
51	1	0	-2.359256	4.625378	-0.622766
52	1	0	-4.018420	4.016676	-0.519678
53	6	0	-2.475925	-2.558393	0.035460
54	1	0	-1.413056	-2.420553	-0.208070
55	6	0	-2.991394	-3.727467	-0.816490
56	1	0	-4.023968	-4.009299	-0.554099
57	1	0	-2.365535	-4.620283	-0.655967
58	1	0	-2.972169	-3.489659	-1.891608
59	6	0	-2.551278	-2.904593	1.536215
60	1	0	-2.133604	-2.097520	2.158812
61	1	0	-1.990989	-3.828460	1.757407
62	1	0	-3.596037	-3.057496	1.853091
63	6	0	0.012215	-0.027218	3.830042
64	1	0	-0.872647	0.485358	4.240945
65	1	0	0.911447	0.471910	4.226006
66	1	0	0.007569	-1.061060	4.213544
67	6	0	-0.001250	0.007266	-2.204517
68	6	0	-0.743023	1.266244	-2.708318
69	1	0	-0.261978	2.188796	-2.348033
70	1	0	-1.796680	1.278714	-2.404692
71	1	0	-0.711964	1.284951	-3.809509
72	6	0	-0.741196	-1.250261	-2.714781
73	1	0	-0.709773	-1.263602	-3.816037
74	1	0	-1.794913	-1.265575	-2.411499
75	1	0	-0.258992	-2.173845	-2.358663
76	6	0	1.398125	0.009776	-2.849007
77	1	0	1.271701	0.012610	-3.943253
78	1	0	1.988392	-0.876983	-2.585752
79	1	0	1.987548	0.895664	-2.581049

## Summary of Natural Population Analysis:

## Natural Population

Atom	No	Natural Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
Zn	1	1.15488	17.99715	10.84446	0.00351	28.84512
N	2	-0.76788	1.99919	5.75406	0.01463	7.76788
N	3	-0.75104	1.99918	5.73716	0.01470	7.75104
C	4	0.57992	1.99888	3.38801	0.03319	5.42008
C	5	0.18375	1.99866	3.79387	0.02372	5.81625
C	6	-0.04113	1.99878	4.02250	0.01985	6.04113
C	7	-0.22202	1.99888	4.20809	0.01505	6.22202
H	8	0.21904	0.00000	0.77796	0.00301	0.78096
C	9	-0.21736	1.99892	4.20258	0.01586	6.21736
H	10	0.22008	0.00000	0.77715	0.00277	0.77992
C	11	-0.22195	1.99888	4.20801	0.01506	6.22195
H	12	0.21899	0.00000	0.77800	0.00301	0.78101
C	13	-0.04100	1.99878	4.02235	0.01986	6.04100
C	14	-0.25143	1.99897	4.23781	0.01466	6.25143
H	15	0.22733	0.00000	0.76783	0.00484	0.77267
C	16	-0.61131	1.99921	4.60214	0.00996	6.61131
H	17	0.21018	0.00000	0.78684	0.00298	0.78982
H	18	0.21271	0.00000	0.78471	0.00258	0.78729
H	19	0.21372	0.00000	0.78355	0.00273	0.78628
C	20	-0.62205	1.99924	4.61273	0.01008	6.62205
H	21	0.20819	0.00000	0.78911	0.00271	0.79181
H	22	0.21758	0.00000	0.77998	0.00244	0.78242
H	23	0.21835	0.00000	0.77929	0.00236	0.78165
C	24	-0.25158	1.99897	4.23794	0.01467	6.25158
H	25	0.22753	0.00000	0.76765	0.00482	0.77247
C	26	-0.61152	1.99921	4.60233	0.00997	6.61152
H	27	0.21374	0.00000	0.78353	0.00273	0.78626
H	28	0.21260	0.00000	0.78483	0.00258	0.78740
H	29	0.21050	0.00000	0.78650	0.00300	0.78950
C	30	-0.62186	1.99924	4.61255	0.01008	6.62186
H	31	0.21830	0.00000	0.77934	0.00236	0.78170
H	32	0.21748	0.00000	0.78008	0.00244	0.78252
H	33	0.20814	0.00000	0.78916	0.00271	0.79186
C	34	0.17927	1.99868	3.79872	0.02332	5.82073
C	35	-0.04258	1.99879	4.02402	0.01977	6.04258
C	36	-0.22317	1.99887	4.20916	0.01514	6.22317
H	37	0.21940	0.00000	0.77759	0.00302	0.78060
C	38	-0.21476	1.99892	4.20003	0.01582	6.21476
H	39	0.22030	0.00000	0.77693	0.00277	0.77970
C	40	-0.22315	1.99887	4.20913	0.01514	6.22315
H	41	0.21937	0.00000	0.77762	0.00302	0.78063
C	42	-0.04261	1.99879	4.02404	0.01977	6.04261
C	43	-0.25349	1.99897	4.23983	0.01469	6.25349
H	44	0.23140	0.00000	0.76386	0.00475	0.76860
C	45	-0.61149	1.99922	4.60229	0.00999	6.61149
H	46	0.21339	0.00000	0.78389	0.00272	0.78661
H	47	0.21305	0.00000	0.78440	0.00255	0.78695
H	48	0.21131	0.00000	0.78575	0.00294	0.78869
C	49	-0.62196	1.99924	4.61258	0.01015	6.62196
H	50	0.21837	0.00000	0.77928	0.00236	0.78163
H	51	0.21772	0.00000	0.77984	0.00244	0.78228
H	52	0.20797	0.00000	0.78933	0.00270	0.79203
C	53	-0.25360	1.99897	4.23994	0.01470	6.25360
H	54	0.23144	0.00000	0.76382	0.00473	0.76856
C	55	-0.62187	1.99924	4.61249	0.01015	6.62187
H	56	0.20796	0.00000	0.78934	0.00270	0.79204
H	57	0.21768	0.00000	0.77988	0.00244	0.78232
H	58	0.21836	0.00000	0.77928	0.00236	0.78164
C	59	-0.61158	1.99922	4.60235	0.01001	6.61158
H	60	0.21149	0.00000	0.78552	0.00299	0.78851
H	61	0.21295	0.00000	0.78450	0.00255	0.78705
H	62	0.21349	0.00000	0.78380	0.00272	0.78651

C	63	-1.21357	1.99936	5.19999	0.01422	7.21357
H	64	0.22862	0.00000	0.76968	0.00170	0.77138
H	65	0.22913	0.00000	0.76917	0.00170	0.77087
H	66	0.22944	0.00000	0.76884	0.00171	0.77056
C	67	-0.11535	1.99883	4.10297	0.01355	6.11535
C	68	-0.62130	1.99918	4.60870	0.01342	6.62130
H	69	0.21718	0.00000	0.78040	0.00242	0.78282
H	70	0.22829	0.00000	0.76872	0.00299	0.77171
H	71	0.22158	0.00000	0.77593	0.00250	0.77842
C	72	-0.62119	1.99918	4.60860	0.01341	6.62119
H	73	0.22156	0.00000	0.77594	0.00250	0.77844
H	74	0.22821	0.00000	0.76879	0.00300	0.77179
H	75	0.21723	0.00000	0.78035	0.00242	0.78277
C	76	-0.62633	1.99919	4.61341	0.01373	6.62633
H	77	0.22089	0.00000	0.77660	0.00251	0.77911
H	78	0.22504	0.00000	0.77199	0.00297	0.77496
H	79	0.22504	0.00000	0.77199	0.00297	0.77496
=====						
* Total *		0.00000	81.96564	187.41334	0.62102	270.00000

## 8.3 PGSE-Messung

### 8.3.1 Messung von MesnacnacZn(dmap)H 43

#### 8.3.1.1 Messung in $C_6D_6$ :

48 points for Integral 1, Integral Region from 8.582 to 8.352 ppm

Converged after 61 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 1.916e-001

Diff Con. = 9.517e-010 m2/s

Gamma     = 4.258e+003 Hz/G

Little Delta = 1.000m

Big Delta   = 50.000m

RSS        = 7.281e-006

SD         = 3.895e-004

	Gradient	Expt	Calc	Difference
1	0.000e+000	1.909e-001	1.916e-001	6.964e-004
2	5.300e+000	1.903e-001	1.898e-001	-4.531e-004
3	1.060e+001	1.844e-001	1.845e-001	6.579e-005
4	1.600e+001	1.772e-001	1.757e-001	-1.455e-003
5	2.130e+001	1.637e-001	1.644e-001	6.822e-004
6	2.660e+001	1.509e-001	1.508e-001	-2.951e-005
7	3.190e+001	1.355e-001	1.358e-001	3.110e-004
8	3.720e+001	1.199e-001	1.200e-001	7.778e-005
9	4.260e+001	1.040e-001	1.037e-001	-3.004e-004
10	4.790e+001	8.795e-002	8.818e-002	2.264e-004
11	5.320e+001	7.283e-002	7.356e-002	7.308e-004
12	5.850e+001	5.981e-002	6.021e-002	4.041e-004
13	6.380e+001	4.848e-002	4.836e-002	-1.202e-004
14	6.910e+001	3.783e-002	3.810e-002	2.784e-004
15	7.450e+001	2.969e-002	2.931e-002	-3.761e-004
16	7.980e+001	2.245e-002	2.223e-002	-2.221e-004
17	8.510e+001	1.664e-002	1.654e-002	-9.677e-005
18	9.040e+001	1.262e-002	1.207e-002	-5.491e-004
19	9.570e+001	8.964e-003	8.649e-003	-3.151e-004
20	1.011e+002	6.608e-003	6.037e-003	-5.705e-004
21	1.064e+002	4.610e-003	4.162e-003	-4.484e-004
22	1.117e+002	3.312e-003	2.815e-003	-4.971e-004
23	1.170e+002	2.286e-003	1.868e-003	-4.179e-004
24	1.223e+002	1.713e-003	1.216e-003	-4.966e-004
25	1.277e+002	1.166e-003	7.704e-004	-3.954e-004
26	1.330e+002	8.103e-004	4.828e-004	-3.275e-004
27	1.383e+002	5.266e-004	2.968e-004	-2.297e-004
28	1.436e+002	5.821e-004	1.791e-004	-4.031e-004
29	1.489e+002	3.917e-004	1.060e-004	-2.857e-004
30	1.543e+002	4.165e-004	6.091e-005	-3.556e-004
31	1.596e+002	1.905e-004	3.470e-005	-1.558e-004
32	1.649e+002	2.548e-004	1.939e-005	-2.354e-004
33	1.702e+002	1.359e-004	1.063e-005	-1.252e-004

34	1.755e+002	2.629e-004	5.722e-006	-2.571e-004
35	1.809e+002	2.952e-004	2.984e-006	-2.922e-004
36	1.862e+002	2.097e-004	1.545e-006	-2.081e-004
37	1.915e+002	1.807e-004	7.850e-007	-1.800e-004
38	1.968e+002	1.219e-004	3.913e-007	-1.215e-004
39	2.021e+002	2.044e-004	1.914e-007	-2.042e-004
40	2.074e+002	9.159e-005	9.185e-008	-9.150e-005
41	2.128e+002	1.771e-004	4.263e-008	-1.771e-004
42	2.181e+002	-2.243e-004	1.969e-008	2.243e-004
43	2.234e+002	5.052e-005	8.922e-009	-5.051e-005
44	2.287e+002	3.206e-005	3.967e-009	-3.206e-005
45	2.340e+002	-9.899e-006	1.730e-009	9.901e-006
46	2.394e+002	6.018e-005	7.288e-010	-6.018e-005
47	2.447e+002	-5.843e-005	3.060e-010	5.843e-005
48	2.500e+002	7.944e-005	1.260e-010	-7.944e-005

=====

48 points for Integral 2, Integral Region from 7.079 to 6.850 ppm

Converged after 67 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 2.459e-001  
 Diff Con. = 6.407e-010 m2/s  
 Gamma     = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta   = 50.000m

RSS = 5.785e-005  
 SD = 1.098e-003

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	2.521e-001	2.459e-001	-6.199e-003
2	5.300e+000	2.432e-001	2.443e-001	1.079e-003
3	1.060e+001	2.380e-001	2.397e-001	1.716e-003
4	1.600e+001	2.326e-001	2.320e-001	-6.057e-004
5	2.130e+001	2.195e-001	2.218e-001	2.270e-003
6	2.660e+001	2.090e-001	2.093e-001	3.375e-004
7	3.190e+001	1.938e-001	1.950e-001	1.251e-003
8	3.720e+001	1.788e-001	1.794e-001	5.789e-004
9	4.260e+001	1.626e-001	1.627e-001	1.836e-005
10	4.790e+001	1.457e-001	1.458e-001	9.203e-005
11	5.320e+001	1.281e-001	1.291e-001	9.404e-004
12	5.850e+001	1.119e-001	1.128e-001	8.612e-004
13	6.380e+001	9.773e-002	9.732e-002	-4.160e-004
14	6.910e+001	8.255e-002	8.289e-002	3.445e-004
15	7.450e+001	7.028e-002	6.948e-002	-8.051e-004
16	7.980e+001	5.780e-002	5.767e-002	-1.314e-004
17	8.510e+001	4.741e-002	4.726e-002	-1.495e-004
18	9.040e+001	3.895e-002	3.824e-002	-7.068e-004
19	9.570e+001	3.048e-002	3.055e-002	6.762e-005
20	1.011e+002	2.467e-002	2.398e-002	-6.908e-004
21	1.064e+002	1.926e-002	1.867e-002	-5.949e-004
22	1.117e+002	1.509e-002	1.435e-002	-7.401e-004
23	1.170e+002	1.146e-002	1.089e-002	-5.721e-004
24	1.223e+002	8.717e-003	8.156e-003	-5.608e-004

25	1.277e+002	6.353e-003	5.998e-003	-3.555e-004
26	1.330e+002	4.909e-003	4.379e-003	-5.299e-004
27	1.383e+002	3.695e-003	3.156e-003	-5.386e-004
28	1.436e+002	2.929e-003	2.246e-003	-6.836e-004
29	1.489e+002	2.006e-003	1.578e-003	-4.286e-004
30	1.543e+002	1.382e-003	1.087e-003	-2.954e-004
31	1.596e+002	1.338e-003	7.440e-004	-5.941e-004
32	1.649e+002	7.850e-004	5.029e-004	-2.820e-004
33	1.702e+002	6.667e-004	3.356e-004	-3.310e-004
34	1.755e+002	4.917e-004	2.211e-004	-2.706e-004
35	1.809e+002	3.474e-004	1.427e-004	-2.047e-004
36	1.862e+002	2.583e-004	9.160e-005	-1.667e-004
37	1.915e+002	1.228e-004	5.807e-005	-6.478e-005
38	1.968e+002	1.125e-004	3.634e-005	-7.614e-005
39	2.021e+002	3.103e-004	2.246e-005	-2.879e-004
40	2.074e+002	1.864e-004	1.370e-005	-1.727e-004
41	2.128e+002	2.188e-004	8.171e-006	-2.106e-004
42	2.181e+002	1.986e-004	4.858e-006	-1.938e-004
43	2.234e+002	2.899e-004	2.851e-006	-2.870e-004
44	2.287e+002	2.350e-004	1.652e-006	-2.334e-004
45	2.340e+002	1.646e-004	9.452e-007	-1.637e-004
46	2.394e+002	3.064e-004	5.281e-007	-3.059e-004
47	2.447e+002	2.090e-004	2.944e-007	-2.087e-004
48	2.500e+002	1.286e-004	1.620e-007	-1.284e-004

=====

48 points for Integral 3, Integral Region from 6.112 to 5.882 ppm

Converged after 67 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 1.908e-001  
 Diff Con   = 9.558e-010 m2/s  
 Gamma     = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta   = 50.000m

RSS = 1.187e-005  
 SD = 4.972e-004

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	1.930e-001	1.908e-001	-2.202e-003
2	5.300e+000	1.887e-001	1.890e-001	2.575e-004
3	1.060e+001	1.826e-001	1.836e-001	1.017e-003
4	1.600e+001	1.755e-001	1.749e-001	-6.402e-004
5	2.130e+001	1.622e-001	1.635e-001	1.337e-003
6	2.660e+001	1.502e-001	1.500e-001	-1.843e-004
7	3.190e+001	1.343e-001	1.350e-001	7.576e-004
8	3.720e+001	1.190e-001	1.192e-001	1.811e-004
9	4.260e+001	1.032e-001	1.030e-001	-2.210e-004
10	4.790e+001	8.760e-002	8.751e-002	-9.179e-005
11	5.320e+001	7.240e-002	7.294e-002	5.397e-004
12	5.850e+001	5.930e-002	5.965e-002	3.552e-004
13	6.380e+001	4.814e-002	4.786e-002	-2.806e-004
14	6.910e+001	3.768e-002	3.768e-002	-8.319e-006

15	7.450e+001	2.926e-002	2.895e-002	-3.062e-004
16	7.980e+001	2.225e-002	2.193e-002	-3.196e-004
17	8.510e+001	1.658e-002	1.629e-002	-2.900e-004
18	9.040e+001	1.222e-002	1.188e-002	-3.407e-004
19	9.570e+001	8.773e-003	8.497e-003	-2.752e-004
20	1.011e+002	6.360e-003	5.922e-003	-4.372e-004
21	1.064e+002	4.653e-003	4.076e-003	-5.774e-004
22	1.117e+002	3.263e-003	2.752e-003	-5.110e-004
23	1.170e+002	2.123e-003	1.823e-003	-3.001e-004
24	1.223e+002	1.423e-003	1.185e-003	-2.383e-004
25	1.277e+002	9.808e-004	7.491e-004	-2.317e-004
26	1.330e+002	7.547e-004	4.685e-004	-2.862e-004
27	1.383e+002	7.696e-004	2.874e-004	-4.822e-004
28	1.436e+002	6.500e-004	1.730e-004	-4.770e-004
29	1.489e+002	1.921e-004	1.022e-004	-8.992e-005
30	1.543e+002	2.980e-004	5.858e-005	-2.394e-004
31	1.596e+002	3.831e-004	3.329e-005	-3.498e-004
32	1.649e+002	5.747e-005	1.856e-005	-3.891e-005
33	1.702e+002	5.531e-005	1.015e-005	-4.516e-005
34	1.755e+002	1.696e-004	5.447e-006	-1.641e-004
35	1.809e+002	1.443e-005	2.833e-006	-1.159e-005
36	1.862e+002	1.285e-004	1.463e-006	-1.271e-004
37	1.915e+002	1.553e-004	7.410e-007	-1.545e-004
38	1.968e+002	1.780e-004	3.683e-007	-1.776e-004
39	2.021e+002	-4.185e-005	1.796e-007	4.203e-005
40	2.074e+002	8.880e-005	8.590e-008	-8.872e-005
41	2.128e+002	2.345e-004	3.974e-008	-2.345e-004
42	2.181e+002	2.503e-004	1.829e-008	-2.503e-004
43	2.234e+002	-8.327e-005	8.261e-009	8.327e-005
44	2.287e+002	2.505e-004	3.660e-009	-2.505e-004
45	2.340e+002	1.639e-004	1.591e-009	-1.639e-004
46	2.394e+002	5.614e-005	6.676e-010	-5.614e-005
47	2.447e+002	2.162e-005	2.792e-010	-2.162e-005
48	2.500e+002	8.241e-005	1.146e-010	-8.241e-005

=====

48 points for Integral 4, Integral Region from 5.246 to 5.000 ppm

Converged after 72 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 6.107e-002

Diff Con. = 6.326e-010 m2/s

Gamma     = 4.258e+003 Hz/G

Little Delta = 1.000m

Big Delta   = 50.000m

RSS = 3.168e-006

SD = 2.569e-004

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	6.214e-002	6.107e-002	-1.069e-003
2	5.300e+000	6.063e-002	6.068e-002	5.438e-005
3	1.060e+001	5.980e-002	5.955e-002	-2.549e-004
4	1.600e+001	5.776e-002	5.765e-002	-1.117e-004
5	2.130e+001	5.456e-002	5.515e-002	5.826e-004

6	2.660e+001	5.161e-002	5.209e-002	4.765e-004
7	3.190e+001	4.823e-002	4.858e-002	3.512e-004
8	3.720e+001	4.468e-002	4.474e-002	5.987e-005
9	4.260e+001	4.054e-002	4.061e-002	6.911e-005
10	4.790e+001	3.621e-002	3.646e-002	2.464e-004
11	5.320e+001	3.209e-002	3.232e-002	2.301e-004
12	5.850e+001	2.832e-002	2.829e-002	-3.327e-005
13	6.380e+001	2.472e-002	2.445e-002	-2.636e-004
14	6.910e+001	2.060e-002	2.087e-002	2.754e-004
15	7.450e+001	1.791e-002	1.753e-002	-3.783e-004
16	7.980e+001	1.455e-002	1.459e-002	3.594e-005
17	8.510e+001	1.200e-002	1.199e-002	-1.203e-005
18	9.040e+001	9.700e-003	9.724e-003	2.432e-005
19	9.570e+001	7.736e-003	7.790e-003	5.411e-005
20	1.011e+002	6.399e-003	6.134e-003	-2.649e-004
21	1.064e+002	4.949e-003	4.791e-003	-1.584e-004
22	1.117e+002	4.013e-003	3.694e-003	-3.188e-004
23	1.170e+002	2.740e-003	2.813e-003	7.280e-005
24	1.223e+002	2.432e-003	2.115e-003	-3.172e-004
25	1.277e+002	1.779e-003	1.561e-003	-2.173e-004
26	1.330e+002	1.122e-003	1.144e-003	2.216e-005
27	1.383e+002	1.114e-003	8.283e-004	-2.862e-004
28	1.436e+002	9.183e-004	5.920e-004	-3.263e-004
29	1.489e+002	5.475e-004	4.178e-004	-1.298e-004
30	1.543e+002	5.049e-004	2.891e-004	-2.158e-004
31	1.596e+002	3.795e-004	1.989e-004	-1.807e-004
32	1.649e+002	2.118e-004	1.351e-004	-7.674e-005
33	1.702e+002	2.134e-004	9.062e-005	-1.228e-004
34	1.755e+002	1.030e-004	6.003e-005	-4.300e-005
35	1.809e+002	2.413e-004	3.894e-005	-2.024e-004
36	1.862e+002	1.349e-004	2.514e-005	-1.098e-004
37	1.915e+002	1.155e-004	1.603e-005	-9.946e-005
38	1.968e+002	1.050e-004	1.009e-005	-9.487e-005
39	2.021e+002	-2.356e-005	6.275e-006	2.983e-005
40	2.074e+002	1.875e-005	3.852e-006	-1.490e-005
41	2.128e+002	-1.957e-005	2.313e-006	2.189e-005
42	2.181e+002	1.698e-004	1.384e-006	-1.684e-004
43	2.234e+002	-6.096e-005	8.177e-007	6.178e-005
44	2.287e+002	4.424e-005	4.771e-007	-4.376e-005
45	2.340e+002	1.879e-004	2.749e-007	-1.877e-004
46	2.394e+002	4.021e-005	1.547e-007	-4.006e-005
47	2.447e+002	1.830e-004	8.690e-008	-1.829e-004
48	2.500e+002	5.889e-005	4.820e-008	-5.884e-005

=====



48 points for Integral 5, Integral Region from 4.779 to 4.422 ppm

Converged after 75 iterations!

Results Comp. 1

I[0] = 3.156e-002  
 Diff Con. = 6.349e-010 m2/s  
 Gamma = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta = 50.000m

RSS = 5.532e-006

SD = 3.395e-004

	Gradient	Expt	Calc	Difference
1	0.000e+000	3.276e-002	3.156e-002	-1.200e-003
2	5.300e+000	3.181e-002	3.136e-002	-4.481e-004
3	1.060e+001	3.111e-002	3.077e-002	-3.377e-004
4	1.600e+001	2.968e-002	2.979e-002	1.116e-004
5	2.130e+001	2.796e-002	2.849e-002	5.308e-004
6	2.660e+001	2.579e-002	2.691e-002	1.112e-003
7	3.190e+001	2.485e-002	2.509e-002	2.408e-004
8	3.720e+001	2.288e-002	2.310e-002	2.207e-004
9	4.260e+001	2.079e-002	2.096e-002	1.691e-004
10	4.790e+001	1.861e-002	1.881e-002	1.967e-004
11	5.320e+001	1.621e-002	1.666e-002	4.498e-004
12	5.850e+001	1.510e-002	1.458e-002	-5.179e-004
13	6.380e+001	1.259e-002	1.260e-002	1.698e-006
14	6.910e+001	1.055e-002	1.075e-002	1.917e-004
15	7.450e+001	9.390e-003	9.020e-003	-3.699e-004
16	7.980e+001	7.419e-003	7.500e-003	8.089e-005
17	8.510e+001	6.134e-003	6.158e-003	2.357e-005
18	9.040e+001	5.205e-003	4.992e-003	-2.130e-004
19	9.570e+001	4.050e-003	3.996e-003	-5.401e-005
20	1.011e+002	3.319e-003	3.144e-003	-1.752e-004
21	1.064e+002	2.406e-003	2.453e-003	4.649e-005
22	1.117e+002	2.417e-003	1.890e-003	-5.277e-004
23	1.170e+002	1.540e-003	1.437e-003	-1.028e-004
24	1.223e+002	1.406e-003	1.080e-003	-3.261e-004
25	1.277e+002	1.118e-003	7.961e-004	-3.218e-004
26	1.330e+002	6.483e-004	5.828e-004	-6.551e-005
27	1.383e+002	7.079e-004	4.213e-004	-2.866e-004
28	1.436e+002	6.911e-004	3.007e-004	-3.904e-004
29	1.489e+002	3.211e-004	2.120e-004	-1.091e-004
30	1.543e+002	3.754e-004	1.465e-004	-2.289e-004
31	1.596e+002	2.014e-004	1.006e-004	-1.008e-004
32	1.649e+002	2.327e-004	6.826e-005	-1.644e-004
33	1.702e+002	4.042e-004	4.572e-005	-3.585e-004
34	1.755e+002	3.125e-004	3.024e-005	-2.823e-004
35	1.809e+002	-1.395e-005	1.958e-005	3.353e-005
36	1.862e+002	9.352e-005	1.262e-005	-8.090e-005
37	1.915e+002	-1.662e-005	8.036e-006	2.465e-005
38	1.968e+002	3.152e-005	5.050e-006	-2.647e-005
39	2.021e+002	1.883e-004	3.134e-006	-1.852e-004
40	2.074e+002	1.179e-004	1.920e-006	-1.160e-004
41	2.128e+002	1.932e-004	1.151e-006	-1.921e-004
42	2.181e+002	1.646e-004	6.874e-007	-1.639e-004

43	2.234e+002	-1.166e-004	4.054e-007	1.170e-004
44	2.287e+002	9.958e-005	2.361e-007	-9.935e-005
45	2.340e+002	2.359e-004	1.357e-007	-2.358e-004
46	2.394e+002	1.543e-004	7.623e-008	-1.542e-004
47	2.447e+002	2.279e-004	4.272e-008	-2.278e-004
48	2.500e+002	1.340e-004	2.364e-008	-1.340e-004

=====

48 points for Integral 6, Integral Region from 2.597 to 2.266 ppm

Converged after 57 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 9.960e-001

Diff Con. = 6.439e-010 m2/s

Gamma     = 4.258e+003 Hz/G

Little Delta = 1.000m

Big Delta    = 50.000m

RSS = 2.990e-004

SD = 2.496e-003

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	1.000e+000	9.960e-001	-3.971e-003
2	5.300e+000	9.931e-001	9.896e-001	-3.495e-003
3	1.060e+001	9.733e-001	9.707e-001	-2.599e-003
4	1.600e+001	9.463e-001	9.393e-001	-6.986e-003
5	2.130e+001	8.904e-001	8.978e-001	7.357e-003
6	2.660e+001	8.423e-001	8.471e-001	4.801e-003
7	3.190e+001	7.847e-001	7.891e-001	4.396e-003
8	3.720e+001	7.238e-001	7.256e-001	1.806e-003
9	4.260e+001	6.579e-001	6.575e-001	-4.076e-004
10	4.790e+001	5.888e-001	5.891e-001	3.381e-004
11	5.320e+001	5.164e-001	5.211e-001	4.752e-003
12	5.850e+001	4.540e-001	4.551e-001	1.147e-003
13	6.380e+001	3.934e-001	3.924e-001	-1.054e-003
14	6.910e+001	3.317e-001	3.339e-001	2.199e-003
15	7.450e+001	2.830e-001	2.796e-001	-3.319e-003
16	7.980e+001	2.321e-001	2.319e-001	-2.404e-004
17	8.510e+001	1.902e-001	1.899e-001	-3.760e-004
18	9.040e+001	1.562e-001	1.535e-001	-2.771e-003
19	9.570e+001	1.216e-001	1.224e-001	8.277e-004
20	1.011e+002	9.832e-002	9.601e-002	-2.310e-003
21	1.064e+002	7.702e-002	7.465e-002	-2.369e-003
22	1.117e+002	5.968e-002	5.730e-002	-2.385e-003
23	1.170e+002	4.496e-002	4.342e-002	-1.545e-003
24	1.223e+002	3.527e-002	3.248e-002	-2.791e-003
25	1.277e+002	2.533e-002	2.385e-002	-1.483e-003
26	1.330e+002	1.976e-002	1.738e-002	-2.375e-003
27	1.383e+002	1.470e-002	1.251e-002	-2.195e-003
28	1.436e+002	1.100e-002	8.885e-003	-2.119e-003
29	1.489e+002	7.925e-003	6.231e-003	-1.694e-003
30	1.543e+002	5.969e-003	4.284e-003	-1.686e-003
31	1.596e+002	4.732e-003	2.927e-003	-1.805e-003
32	1.649e+002	3.439e-003	1.975e-003	-1.465e-003
33	1.702e+002	2.822e-003	1.315e-003	-1.507e-003

34	1.755e+002	2.124e-003	8.647e-004	-1.260e-003
35	1.809e+002	2.029e-003	5.566e-004	-1.473e-003
36	1.862e+002	1.023e-003	3.566e-004	-6.660e-004
37	1.915e+002	9.863e-004	2.255e-004	-7.608e-004
38	1.968e+002	9.589e-004	1.408e-004	-8.181e-004
39	2.021e+002	6.158e-004	8.680e-005	-5.290e-004
40	2.074e+002	8.112e-004	5.282e-005	-7.584e-004
41	2.128e+002	5.237e-004	3.142e-005	-4.923e-004
42	2.181e+002	6.013e-004	1.863e-005	-5.827e-004
43	2.234e+002	3.330e-004	1.091e-005	-3.221e-004
44	2.287e+002	7.238e-004	6.302e-006	-7.175e-004
45	2.340e+002	5.200e-004	3.596e-006	-5.164e-004
46	2.394e+002	8.184e-004	2.003e-006	-8.164e-004
47	2.447e+002	4.275e-004	1.113e-006	-4.264e-004
48	2.500e+002	2.522e-004	6.110e-007	-2.516e-004

=====

48 points for Integral 7, Integral Region from 2.249 to 2.114 ppm

Converged after 62 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 5.888e-001  
 Diff Con. = 9.414e-010 m2/s  
 Gamma     = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta   = 50.000m

RSS = 1.180e-004  
 SD = 1.568e-003

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	5.929e-001	5.888e-001	-4.023e-003
2	5.300e+000	5.831e-001	5.833e-001	2.255e-004
3	1.060e+001	5.626e-001	5.671e-001	4.546e-003
4	1.600e+001	5.437e-001	5.405e-001	-3.230e-003
5	2.130e+001	5.034e-001	5.059e-001	2.503e-003
6	2.660e+001	4.675e-001	4.647e-001	-2.852e-003
7	3.190e+001	4.172e-001	4.189e-001	1.663e-003
8	3.720e+001	3.702e-001	3.706e-001	3.775e-004
9	4.260e+001	3.209e-001	3.208e-001	-8.065e-005
10	4.790e+001	2.729e-001	2.733e-001	3.206e-004
11	5.320e+001	2.264e-001	2.284e-001	1.954e-003
12	5.850e+001	1.838e-001	1.874e-001	3.590e-003
13	6.380e+001	1.515e-001	1.508e-001	-7.172e-004
14	6.910e+001	1.192e-001	1.192e-001	-6.622e-005
15	7.450e+001	9.284e-002	9.192e-002	-9.166e-004
16	7.980e+001	7.090e-002	6.992e-002	-9.867e-004
17	8.510e+001	5.356e-002	5.219e-002	-1.374e-003
18	9.040e+001	4.009e-002	3.823e-002	-1.860e-003
19	9.570e+001	2.910e-002	2.748e-002	-1.618e-003
20	1.011e+002	2.111e-002	1.926e-002	-1.848e-003
21	1.064e+002	1.542e-002	1.333e-002	-2.089e-003
22	1.117e+002	1.064e-002	9.054e-003	-1.590e-003
23	1.170e+002	7.709e-003	6.035e-003	-1.674e-003
24	1.223e+002	5.519e-003	3.948e-003	-1.571e-003

25	1.277e+002	3.725e-003	2.513e-003	-1.213e-003
26	1.330e+002	2.861e-003	1.583e-003	-1.278e-003
27	1.383e+002	2.180e-003	9.782e-004	-1.202e-003
28	1.436e+002	1.636e-003	5.933e-004	-1.043e-003
29	1.489e+002	1.269e-003	3.532e-004	-9.156e-004
30	1.543e+002	1.014e-003	2.042e-004	-8.100e-004
31	1.596e+002	7.886e-004	1.170e-004	-6.715e-004
32	1.649e+002	8.672e-004	6.582e-005	-8.014e-004
33	1.702e+002	5.700e-004	3.633e-005	-5.337e-004
34	1.755e+002	5.212e-004	1.968e-005	-5.015e-004
35	1.809e+002	4.479e-004	1.034e-005	-4.376e-004
36	1.862e+002	3.445e-004	5.390e-006	-3.391e-004
37	1.915e+002	5.356e-004	2.759e-006	-5.329e-004
38	1.968e+002	5.348e-004	1.386e-006	-5.335e-004
39	2.021e+002	3.418e-004	6.829e-007	-3.411e-004
40	2.074e+002	2.700e-004	3.304e-007	-2.696e-004
41	2.128e+002	3.734e-004	1.546e-007	-3.732e-004
42	2.181e+002	4.021e-004	7.200e-008	-4.020e-004
43	2.234e+002	2.944e-004	3.291e-008	-2.944e-004
44	2.287e+002	3.926e-004	1.476e-008	-3.926e-004
45	2.340e+002	3.079e-004	6.497e-009	-3.079e-004
46	2.394e+002	1.932e-004	2.762e-009	-1.932e-004
47	2.447e+002	2.744e-004	1.170e-009	-2.744e-004

=====

48 points for Integral 8, Integral Region from 2.046 to 1.816 ppm

Converged after 58 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 3.884e-001

Diff Con. = 6.344e-010 m2/s

Gamma     = 4.258e+003 Hz/G

Little Delta = 1.000m

Big Delta   = 50.000m

RSS = 1.058e-004

SD = 1.485e-003

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	3.912e-001	3.884e-001	-2.757e-003
2	5.300e+000	3.859e-001	3.860e-001	1.201e-004
3	1.060e+001	3.733e-001	3.787e-001	5.402e-003
4	1.600e+001	3.685e-001	3.667e-001	-1.838e-003
5	2.130e+001	3.500e-001	3.507e-001	6.959e-004
6	2.660e+001	3.357e-001	3.312e-001	-4.505e-003
7	3.190e+001	3.085e-001	3.088e-001	2.881e-004
8	3.720e+001	2.847e-001	2.843e-001	-3.298e-004
9	4.260e+001	2.581e-001	2.580e-001	-1.214e-004
10	4.790e+001	2.313e-001	2.315e-001	2.871e-004
11	5.320e+001	2.038e-001	2.052e-001	1.419e-003
12	5.850e+001	1.753e-001	1.795e-001	4.294e-003
13	6.380e+001	1.555e-001	1.551e-001	-3.357e-004
14	6.910e+001	1.318e-001	1.324e-001	5.193e-004
15	7.450e+001	1.111e-001	1.111e-001	3.917e-005
16	7.980e+001	9.222e-002	9.241e-002	1.899e-004
17	8.510e+001	7.595e-002	7.588e-002	-7.595e-005

18	9.040e+001	6.222e-002	6.152e-002	-6.975e-004
19	9.570e+001	4.919e-002	4.925e-002	5.761e-005
20	1.011e+002	3.975e-002	3.876e-002	-9.899e-004
21	1.064e+002	3.152e-002	3.024e-002	-1.271e-003
22	1.117e+002	2.467e-002	2.331e-002	-1.368e-003
23	1.170e+002	1.873e-002	1.773e-002	-9.946e-004
24	1.223e+002	1.472e-002	1.332e-002	-1.403e-003
25	1.277e+002	1.079e-002	9.825e-003	-9.661e-004
26	1.330e+002	8.741e-003	7.195e-003	-1.546e-003
27	1.383e+002	6.651e-003	5.202e-003	-1.449e-003
28	1.436e+002	4.983e-003	3.714e-003	-1.268e-003
29	1.489e+002	3.596e-003	2.619e-003	-9.771e-004
30	1.543e+002	2.808e-003	1.810e-003	-9.973e-004
31	1.596e+002	2.203e-003	1.244e-003	-9.587e-004
32	1.649e+002	1.869e-003	8.441e-004	-1.025e-003
33	1.702e+002	1.393e-003	5.655e-004	-8.275e-004
34	1.755e+002	9.551e-004	3.741e-004	-5.810e-004
35	1.809e+002	1.016e-003	2.424e-004	-7.738e-004
36	1.862e+002	6.824e-004	1.563e-004	-5.261e-004
37	1.915e+002	8.875e-004	9.953e-005	-7.880e-004
38	1.968e+002	6.260e-004	6.258e-005	-5.634e-004
39	2.021e+002	5.302e-004	3.885e-005	-4.913e-004
40	2.074e+002	5.582e-004	2.381e-005	-5.344e-004
41	2.128e+002	5.873e-004	1.428e-005	-5.730e-004
42	2.181e+002	6.686e-004	8.530e-006	-6.601e-004
43	2.234e+002	1.804e-004	5.033e-006	-1.754e-004
44	2.287e+002	2.736e-004	2.932e-006	-2.707e-004
45	2.340e+002	4.431e-004	1.687e-006	-4.414e-004
46	2.394e+002	3.934e-004	9.476e-007	-3.925e-004
47	2.447e+002	4.934e-004	5.313e-007	-4.929e-004
48	2.500e+002	1.417e-004	2.942e-007	-1.414e-004

=====

### 8.3.1.2 Messung in Toluol- $d_8$

32 points for Integral 1, Integral Region from 8.448 to 8.152 ppm

Converged after 70 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 1.196e-001  
 Diff Con.   = 1.029e-009 m2/s  
 Gamma      = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta   = 50.000m

RSS = 3.587e-006  
 SD = 3.348e-004

	Gradient	Expt	Calc	Difference
1	0.000e+000	1.188e-001	1.196e-001	8.725e-004
2	7.400e+000	1.172e-001	1.173e-001	3.528e-005
3	1.490e+001	1.116e-001	1.103e-001	-1.318e-003
4	2.230e+001	1.000e-001	9.974e-002	-2.842e-004
5	2.970e+001	8.627e-002	8.664e-002	3.743e-004

6	3.720e+001	7.190e-002	7.211e-002	2.070e-004
7	4.460e+001	5.744e-002	5.778e-002	3.451e-004
8	5.200e+001	4.445e-002	4.448e-002	3.354e-005
9	5.950e+001	3.259e-002	3.276e-002	1.705e-004
10	6.690e+001	2.339e-002	2.326e-002	-1.287e-004
11	7.430e+001	1.585e-002	1.587e-002	2.306e-005
12	8.180e+001	1.046e-002	1.034e-002	-1.213e-004
13	8.920e+001	6.908e-003	6.509e-003	-3.995e-004
14	9.660e+001	4.199e-003	3.936e-003	-2.633e-004
15	1.041e+002	2.602e-003	2.269e-003	-3.331e-004
16	1.115e+002	1.556e-003	1.266e-003	-2.900e-004
17	1.189e+002	8.584e-004	6.782e-004	-1.802e-004
18	1.264e+002	5.779e-004	3.459e-004	-2.319e-004
19	1.338e+002	2.662e-004	1.710e-004	-9.522e-005
20	1.412e+002	2.282e-004	8.122e-005	-1.469e-004
21	1.487e+002	1.405e-004	3.665e-005	-1.038e-004
22	1.561e+002	1.266e-004	1.606e-005	-1.105e-004
23	1.635e+002	1.121e-004	6.759e-006	-1.053e-004
24	1.710e+002	5.850e-005	2.699e-006	-5.580e-005
25	1.784e+002	1.088e-004	1.048e-006	-1.077e-004
26	1.858e+002	1.265e-004	3.909e-007	-1.261e-004
27	1.933e+002	1.271e-004	1.381e-007	-1.270e-004
28	2.007e+002	-2.302e-006	4.753e-008	2.349e-006
29	2.081e+002	9.196e-005	1.571e-008	-9.195e-005
30	2.156e+002	-1.828e-005	4.912e-009	1.829e-005
31	2.230e+002	1.048e-004	1.498e-009	-1.048e-004
32	2.304e+002	5.362e-007	4.388e-010	-5.357e-007

=====

32 points for Integral 2, Integral Region from 7.264 to 6.977 ppm

Converged after 69 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 6.118e-002

Diff Con.    = 2.082e-009 m2/s

Gamma        = 4.258e+003 Hz/G

Little Delta = 1.000m

Big Delta    = 50.000m

RSS = 4.203e-005

SD = 1.146e-003

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	6.601e-002	6.118e-002	-4.836e-003
2	7.400e+000	5.547e-002	5.875e-002	3.278e-003
3	1.490e+001	5.045e-002	5.191e-002	1.461e-003
4	2.230e+001	4.183e-002	4.234e-002	5.104e-004
5	2.970e+001	3.112e-002	3.185e-002	7.248e-004
6	3.720e+001	2.182e-002	2.197e-002	1.503e-004
7	4.460e+001	1.449e-002	1.404e-002	-4.474e-004
8	5.200e+001	9.030e-003	8.271e-003	-7.586e-004
9	5.950e+001	5.378e-003	4.455e-003	-9.237e-004
10	6.690e+001	3.373e-003	2.229e-003	-1.144e-003
11	7.430e+001	1.877e-003	1.029e-003	-8.481e-004

12	8.180e+001	9.363e-004	4.327e-004	-5.036e-004
13	8.920e+001	8.751e-004	1.696e-004	-7.055e-004
14	9.660e+001	5.848e-004	6.132e-005	-5.234e-004
15	1.041e+002	2.951e-004	2.013e-005	-2.749e-004
16	1.115e+002	1.837e-004	6.181e-006	-1.775e-004
17	1.189e+002	1.173e-004	1.750e-006	-1.155e-004
18	1.264e+002	7.505e-005	4.486e-007	-7.460e-005
19	1.338e+002	2.131e-004	1.079e-007	-2.129e-004
20	1.412e+002	6.582e-005	2.394e-008	-6.580e-005
21	1.487e+002	6.569e-005	4.790e-009	-6.569e-005
22	1.561e+002	1.315e-004	9.024e-010	-1.315e-004
23	1.635e+002	1.348e-004	1.568e-010	-1.348e-004
24	1.710e+002	1.072e-004	2.449e-011	-1.072e-004
25	1.784e+002	1.016e-004	3.615e-012	-1.016e-004
26	1.858e+002	2.484e-005	4.920e-013	-2.484e-005
27	1.933e+002	3.518e-006	6.001e-014	-3.518e-006
28	2.007e+002	9.735e-005	6.937e-015	-9.735e-005
29	2.081e+002	9.420e-005	7.396e-016	-9.420e-005
30	2.156e+002	-1.896e-005	7.042e-017	1.896e-005
31	2.230e+002	6.622e-005	6.377e-018	-6.622e-005
32	2.304e+002	9.633e-005	5.325e-019	-9.633e-005

=====

32 points for Integral 3, Integral Region from 6.952 to 6.596 ppm

Converged after 57 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 1.565e-001  
 Diff Con.   = 6.869e-010 m2/s  
 Gamma      = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta   = 50.000m

RSS = 5.756e-006  
 SD = 4.241e-004

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	1.568e-001	1.565e-001	-2.675e-004
2	7.400e+000	1.547e-001	1.545e-001	-2.772e-004
3	1.490e+001	1.496e-001	1.483e-001	-1.271e-003
4	2.230e+001	1.378e-001	1.386e-001	8.950e-004
5	2.970e+001	1.257e-001	1.262e-001	5.136e-004
6	3.720e+001	1.114e-001	1.117e-001	2.333e-004
7	4.460e+001	9.565e-002	9.632e-002	6.727e-004
8	5.200e+001	8.081e-002	8.090e-002	8.875e-005
9	5.950e+001	6.569e-002	6.596e-002	2.637e-004
10	6.690e+001	5.257e-002	5.249e-002	-8.383e-005
11	7.430e+001	4.030e-002	4.067e-002	3.706e-004
12	8.180e+001	3.098e-002	3.056e-002	-4.231e-004
13	8.920e+001	2.286e-002	2.244e-002	-4.222e-004
14	9.660e+001	1.614e-002	1.604e-002	-9.751e-005
15	1.041e+002	1.170e-002	1.111e-002	-5.914e-004
16	1.115e+002	7.987e-003	7.524e-003	-4.634e-004
17	1.189e+002	5.421e-003	4.962e-003	-4.591e-004

18	1.264e+002	3.552e-003	3.167e-003	-3.852e-004
19	1.338e+002	2.435e-003	1.979e-003	-4.555e-004
20	1.412e+002	1.598e-003	1.204e-003	-3.935e-004
21	1.487e+002	1.149e-003	7.082e-004	-4.409e-004
22	1.561e+002	7.173e-004	4.083e-004	-3.090e-004
23	1.635e+002	4.832e-004	2.292e-004	-2.540e-004
24	1.710e+002	2.806e-004	1.242e-004	-1.564e-004
25	1.784e+002	3.226e-004	6.608e-005	-2.565e-004
26	1.858e+002	1.341e-004	3.422e-005	-9.990e-005
27	1.933e+002	1.443e-004	1.709e-005	-1.272e-004
28	2.007e+002	9.019e-005	8.389e-006	-8.180e-005
29	2.081e+002	1.930e-004	4.008e-006	-1.890e-004
30	2.156e+002	9.096e-005	1.845e-006	-8.912e-005
31	2.230e+002	7.572e-005	8.354e-007	-7.488e-005
32	2.304e+002	1.363e-004	3.682e-007	-1.359e-004

=====

32 points for Integral 4, Integral Region from 6.165 to 5.751 ppm

Converged after 70 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 1.204e-001  
 Diff Con.   = 1.033e-009 m2/s  
 Gamma      = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta   = 50.000m

RSS = 2.134e-006  
 SD = 2.583e-004

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	1.202e-001	1.204e-001	2.743e-004
2	7.400e+000	1.179e-001	1.180e-001	1.497e-004
3	1.490e+001	1.120e-001	1.110e-001	-1.030e-003
4	2.230e+001	1.003e-001	1.003e-001	2.718e-005
5	2.970e+001	8.674e-002	8.712e-002	3.802e-004
6	3.720e+001	7.222e-002	7.246e-002	2.391e-004
7	4.460e+001	5.762e-002	5.802e-002	4.024e-004
8	5.200e+001	4.470e-002	4.462e-002	-8.044e-005
9	5.950e+001	3.281e-002	3.283e-002	1.390e-005
10	6.690e+001	2.337e-002	2.328e-002	-8.593e-005
11	7.430e+001	1.594e-002	1.586e-002	-7.738e-005
12	8.180e+001	1.054e-002	1.032e-002	-2.183e-004
13	8.920e+001	6.885e-003	6.485e-003	-4.005e-004
14	9.660e+001	4.016e-003	3.914e-003	-1.019e-004
15	1.041e+002	2.541e-003	2.252e-003	-2.888e-004
16	1.115e+002	1.442e-003	1.254e-003	-1.889e-004
17	1.189e+002	7.830e-004	6.702e-004	-1.128e-004
18	1.264e+002	5.439e-004	3.411e-004	-2.028e-004
19	1.338e+002	4.123e-004	1.682e-004	-2.441e-004
20	1.412e+002	1.662e-004	7.966e-005	-8.652e-005
21	1.487e+002	8.442e-005	3.585e-005	-4.857e-005
22	1.561e+002	1.298e-004	1.566e-005	-1.141e-004
23	1.635e+002	1.193e-004	6.571e-006	-1.128e-004



24	1.710e+002	9.013e-005	2.615e-006	-8.751e-005
25	1.784e+002	1.829e-004	1.012e-006	-1.819e-004
26	1.858e+002	1.624e-004	3.762e-007	-1.620e-004
27	1.933e+002	6.964e-005	1.324e-007	-6.951e-005
28	2.007e+002	7.167e-005	4.539e-008	-7.163e-005
29	2.081e+002	9.919e-005	1.495e-008	-9.918e-005
30	2.156e+002	1.011e-004	4.653e-009	-1.011e-004
31	2.230e+002	-2.232e-007	1.413e-009	2.246e-007
32	2.304e+002	8.343e-005	4.122e-010	-8.343e-005

=====

32 points for Integral 5, Integral Region from 5.150 to 4.829 ppm

Converged after 67 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 3.765e-002  
 Diff Con.   = 6.918e-010 m2/s  
 Gamma      = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta   = 50.000m

RSS = 6.048e-007  
 SD = 1.375e-004

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	3.788e-002	3.765e-002	-2.377e-004
2	7.400e+000	3.687e-002	3.714e-002	2.722e-004
3	1.490e+001	3.590e-002	3.565e-002	-2.559e-004
4	2.230e+001	3.359e-002	3.331e-002	-2.722e-004
5	2.970e+001	2.997e-002	3.031e-002	3.400e-004
6	3.720e+001	2.662e-002	2.679e-002	1.689e-004
7	4.460e+001	2.295e-002	2.308e-002	1.311e-004
8	5.200e+001	1.929e-002	1.936e-002	7.643e-005
9	5.950e+001	1.572e-002	1.576e-002	4.439e-005
10	6.690e+001	1.268e-002	1.252e-002	-1.579e-004
11	7.430e+001	9.697e-003	9.687e-003	-1.050e-005
12	8.180e+001	7.167e-003	7.264e-003	9.700e-005
13	8.920e+001	5.435e-003	5.321e-003	-1.143e-004
14	9.660e+001	3.821e-003	3.795e-003	-2.618e-005
15	1.041e+002	2.772e-003	2.621e-003	-1.516e-004
16	1.115e+002	1.872e-003	1.770e-003	-1.013e-004
17	1.189e+002	1.368e-003	1.164e-003	-2.036e-004
18	1.264e+002	8.035e-004	7.405e-004	-6.303e-005
19	1.338e+002	4.288e-004	4.612e-004	3.238e-005
20	1.412e+002	3.733e-004	2.796e-004	-9.367e-005
21	1.487e+002	2.348e-004	1.638e-004	-7.096e-005
22	1.561e+002	1.677e-004	9.408e-005	-7.366e-005
23	1.635e+002	3.760e-005	5.259e-005	1.499e-005
24	1.710e+002	1.221e-004	2.838e-005	-9.368e-005
25	1.784e+002	5.534e-005	1.503e-005	-4.031e-005
26	1.858e+002	5.068e-005	7.746e-006	-4.294e-005
27	1.933e+002	1.672e-005	3.850e-006	-1.287e-005
28	2.007e+002	2.249e-005	1.880e-006	-2.061e-005
29	2.081e+002	1.111e-005	8.933e-007	-1.022e-005

30	2.156e+002	6.620e-005	4.089e-007	-6.579e-005
31	2.230e+002	1.665e-005	1.841e-007	-1.647e-005
32	2.304e+002	-2.401e-005	8.067e-008	2.410e-005

=====

32 points for Integral 6, Integral Region from 4.525 to 4.161 ppm

Converged after 81 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 2.051e-002  
 Diff Con.   = 7.011e-010 m2/s  
 Gamma       = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta    = 50.000m

RSS = 1.926e-006

SD = 2.453e-004

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	0.000e+000	2.134e-002	2.051e-002	-8.310e-004
2	7.400e+000	1.952e-002	2.023e-002	7.142e-004
3	1.490e+001	1.948e-002	1.940e-002	-7.141e-005
4	2.230e+001	1.852e-002	1.812e-002	-4.000e-004
5	2.970e+001	1.615e-002	1.646e-002	3.139e-004
6	3.720e+001	1.420e-002	1.453e-002	3.260e-004
7	4.460e+001	1.228e-002	1.249e-002	2.141e-004
8	5.200e+001	1.044e-002	1.045e-002	1.142e-005
9	5.950e+001	8.447e-003	8.488e-003	4.140e-005
10	6.690e+001	6.809e-003	6.723e-003	-8.562e-005
11	7.430e+001	5.161e-003	5.182e-003	2.158e-005
12	8.180e+001	3.855e-003	3.871e-003	1.614e-005
13	8.920e+001	3.120e-003	2.824e-003	-2.957e-004
14	9.660e+001	2.164e-003	2.005e-003	-1.588e-004
15	1.041e+002	1.421e-003	1.378e-003	-4.329e-005
16	1.115e+002	1.083e-003	9.258e-004	-1.570e-004
17	1.189e+002	5.562e-004	6.054e-004	4.918e-005
18	1.264e+002	5.771e-004	3.828e-004	-1.943e-004
19	1.338e+002	2.251e-004	2.369e-004	1.178e-005
20	1.412e+002	2.207e-004	1.427e-004	-7.806e-005
21	1.487e+002	2.256e-004	8.299e-005	-1.426e-004
22	1.561e+002	1.189e-005	4.731e-005	3.542e-005
23	1.635e+002	3.928e-005	2.624e-005	-1.303e-005
24	1.710e+002	1.867e-004	1.405e-005	-1.726e-004
25	1.784e+002	-1.615e-006	7.374e-006	8.989e-006
26	1.858e+002	5.964e-006	3.768e-006	-2.197e-006
27	1.933e+002	1.421e-004	1.855e-006	-1.402e-004
28	2.007e+002	1.150e-005	8.971e-007	-1.061e-005
29	2.081e+002	-1.472e-004	4.222e-007	1.476e-004
30	2.156e+002	3.858e-005	1.912e-007	-3.839e-005
31	2.230e+002	-8.817e-005	8.518e-008	8.826e-005
32	2.304e+002	-1.091e-004	3.692e-008	1.091e-004

=====

32 points for Integral 7, Integral Region from 2.445 to 2.164 ppm

Converged after 58 iterations!

Results Comp. 1

I[0] = 9.863e-001  
 Diff Con. = 8.186e-010 m2/s  
 Gamma = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta = 50.000m

RSS = 1.166e-003

SD = 6.036e-003

	Gradient	Expt	Calc	Difference
1	0.000e+000	1.000e+000	9.863e-001	-1.371e-002
2	7.400e+000	9.689e-001	9.707e-001	1.765e-003
3	1.490e+001	9.330e-001	9.246e-001	-8.453e-003
4	2.230e+001	8.533e-001	8.534e-001	9.130e-005
5	2.970e+001	7.521e-001	7.630e-001	1.096e-002
6	3.720e+001	6.493e-001	6.594e-001	1.009e-002
7	4.460e+001	5.419e-001	5.529e-001	1.100e-002
8	5.200e+001	4.444e-001	4.491e-001	4.666e-003
9	5.950e+001	3.492e-001	3.521e-001	2.851e-003
10	6.690e+001	2.710e-001	2.682e-001	-2.750e-003
11	7.430e+001	2.007e-001	1.979e-001	-2.770e-003
12	8.180e+001	1.481e-001	1.408e-001	-7.353e-003
13	8.920e+001	1.071e-001	9.741e-002	-9.652e-003
14	9.660e+001	7.396e-002	6.529e-002	-8.668e-003
15	1.041e+002	5.166e-002	4.214e-002	-9.526e-003
16	1.115e+002	3.500e-002	2.649e-002	-8.509e-003
17	1.189e+002	2.290e-002	1.613e-002	-6.767e-003
18	1.264e+002	1.507e-002	9.444e-003	-5.626e-003
19	1.338e+002	9.974e-003	5.393e-003	-4.581e-003
20	1.412e+002	6.470e-003	2.983e-003	-3.487e-003
21	1.487e+002	4.456e-003	1.585e-003	-2.871e-003
22	1.561e+002	2.762e-003	8.221e-004	-1.939e-003
23	1.635e+002	1.879e-003	4.131e-004	-1.466e-003
24	1.710e+002	1.423e-003	1.991e-004	-1.224e-003
25	1.784e+002	1.048e-003	9.384e-005	-9.544e-004
26	1.858e+002	9.477e-004	4.284e-005	-9.049e-004
27	1.933e+002	6.209e-004	1.873e-005	-6.022e-004
28	2.007e+002	6.840e-004	8.019e-006	-6.759e-004
29	2.081e+002	5.290e-004	3.326e-006	-5.257e-004
30	2.156e+002	2.743e-004	1.319e-006	-2.730e-004
31	2.230e+002	4.710e-004	5.131e-007	-4.705e-004
32	2.304e+002	4.266e-004	1.933e-007	-4.264e-004

=====

32 points for Integral 8, Integral Region from 1.936 to 1.728 ppm

Converged after 68 iterations!

Results Comp. 1

## 8 ANHANG

---

I[0] = 2.346e-001  
Diff Con. = 6.777e-010 m2/s  
Gamma = 4.258e+003 Hz/G  
Little Delta = 1.000m  
Big Delta = 50.000m

RSS = 3.761e-005  
SD = 1.084e-003

	Gradient	Expt	Calc	Difference
1	0.000e+000	2.310e-001	2.346e-001	3.549e-003
2	7.400e+000	2.343e-001	2.315e-001	-2.801e-003
3	1.490e+001	2.251e-001	2.224e-001	-2.683e-003
4	2.230e+001	2.059e-001	2.081e-001	2.185e-003
5	2.970e+001	1.900e-001	1.897e-001	-3.034e-004
6	3.720e+001	1.685e-001	1.681e-001	-4.558e-004
7	4.460e+001	1.451e-001	1.453e-001	2.302e-004
8	5.200e+001	1.225e-001	1.223e-001	-2.036e-004
9	5.950e+001	9.975e-002	9.999e-002	2.348e-004
10	6.690e+001	7.935e-002	7.982e-002	4.670e-004
11	7.430e+001	6.092e-002	6.206e-002	1.132e-003
12	8.180e+001	4.710e-002	4.681e-002	-2.945e-004
13	8.920e+001	3.459e-002	3.451e-002	-8.256e-005
14	9.660e+001	2.487e-002	2.478e-002	-8.825e-005
15	1.041e+002	1.784e-002	1.724e-002	-5.939e-004
16	1.115e+002	1.246e-002	1.174e-002	-7.160e-004
17	1.189e+002	8.401e-003	7.787e-003	-6.143e-004
18	1.264e+002	5.471e-003	4.999e-003	-4.716e-004
19	1.338e+002	3.677e-003	3.144e-003	-5.336e-004
20	1.412e+002	2.502e-003	1.926e-003	-5.765e-004
21	1.487e+002	1.743e-003	1.141e-003	-6.022e-004
22	1.561e+002	1.088e-003	6.624e-004	-4.254e-004
23	1.635e+002	5.896e-004	3.747e-004	-2.149e-004
24	1.710e+002	5.760e-004	2.048e-004	-3.713e-004
25	1.784e+002	4.103e-004	1.098e-004	-3.005e-004
26	1.858e+002	3.215e-004	5.739e-005	-2.641e-004
27	1.933e+002	3.908e-004	2.893e-005	-3.619e-004
28	2.007e+002	1.199e-004	1.433e-005	-1.055e-004
29	2.081e+002	1.494e-004	6.917e-006	-1.424e-004
30	2.156e+002	8.036e-005	3.217e-006	-7.714e-005
31	2.230e+002	9.905e-005	1.472e-006	-9.758e-005
32	2.304e+002	7.405e-005	6.561e-007	-7.339e-005

=====

### 8.3.2 Messung von dmap

48 points for Integral 1, Integral Region from 8.477 to 8.247 ppm

Converged after 62 iterations!

Results Comp. 1

I[0] = 2.886e-001  
Diff Con. = 1.624e-009 m2/s  
Gamma = 4.258e+003 Hz/G  
Little Delta = 1.000m

Big Delta = 35.000m

RSS = 1.777e-004

SD = 1.924e-003

	Gradient	Expt	Calc	Difference
1	2.000e+000	2.868e-001	2.882e-001	1.371e-003
2	5.100e+000	2.804e-001	2.856e-001	5.204e-003
3	8.100e+000	2.760e-001	2.811e-001	5.139e-003
4	1.110e+001	2.748e-001	2.747e-001	-1.594e-004
5	1.420e+001	2.668e-001	2.661e-001	-7.115e-004
6	1.720e+001	2.581e-001	2.562e-001	-1.851e-003
7	2.030e+001	2.474e-001	2.445e-001	-2.882e-003
8	2.330e+001	2.339e-001	2.319e-001	-1.936e-003
9	2.630e+001	2.159e-001	2.184e-001	2.582e-003
10	2.940e+001	2.075e-001	2.038e-001	-3.749e-003
11	3.240e+001	1.957e-001	1.891e-001	-6.638e-003
12	3.550e+001	1.761e-001	1.737e-001	-2.378e-003
13	3.850e+001	1.594e-001	1.589e-001	-5.022e-004
14	4.160e+001	1.467e-001	1.437e-001	-2.937e-003
15	4.460e+001	1.288e-001	1.295e-001	6.918e-004
16	4.760e+001	1.158e-001	1.159e-001	2.387e-005
17	5.070e+001	1.011e-001	1.025e-001	1.429e-003
18	5.370e+001	8.908e-002	9.033e-002	1.256e-003
19	5.680e+001	7.847e-002	7.869e-002	2.186e-004
20	5.980e+001	6.681e-002	6.835e-002	1.539e-003
21	6.290e+001	5.639e-002	5.864e-002	2.246e-003
22	6.590e+001	4.986e-002	5.018e-002	3.208e-004
23	6.890e+001	4.100e-002	4.264e-002	1.636e-003
24	7.200e+001	3.353e-002	3.576e-002	2.230e-003
25	7.500e+001	2.937e-002	2.994e-002	5.684e-004
26	7.810e+001	2.389e-002	2.473e-002	8.417e-004
27	8.110e+001	1.891e-002	2.040e-002	1.488e-003
28	8.420e+001	1.549e-002	1.660e-002	1.108e-003
29	8.720e+001	1.255e-002	1.349e-002	9.436e-004
30	9.020e+001	1.002e-002	1.089e-002	8.636e-004
31	9.330e+001	7.747e-003	8.657e-003	9.107e-004
32	9.630e+001	6.380e-003	6.885e-003	5.044e-004
33	9.940e+001	4.922e-003	5.392e-003	4.695e-004
34	1.024e+002	4.005e-003	4.225e-003	2.194e-004
35	1.054e+002	3.117e-003	3.287e-003	1.698e-004
36	1.085e+002	2.288e-003	2.516e-003	2.277e-004
37	1.115e+002	1.935e-003	1.929e-003	-6.455e-006
38	1.146e+002	1.413e-003	1.454e-003	4.150e-005
39	1.176e+002	1.113e-003	1.098e-003	-1.425e-005
40	1.207e+002	7.661e-004	8.157e-004	4.956e-005
41	1.237e+002	4.040e-004	6.071e-004	2.031e-004
42	1.267e+002	4.094e-004	4.486e-004	3.916e-005
43	1.298e+002	4.197e-005	3.256e-004	2.836e-004
44	1.328e+002	2.145e-004	2.371e-004	2.254e-005
45	1.359e+002	8.074e-005	1.695e-004	8.875e-005
46	1.389e+002	2.141e-004	1.216e-004	-9.249e-005
47	1.420e+002	6.555e-005	8.562e-005	2.007e-005
48	1.450e+002	2.162e-004	6.052e-005	-1.557e-004

=====

48 points for Integral 2, Integral Region from 7.349 to 6.634 ppm

Converged after 62 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 2.119e-001  
Diff Con.   = 2.020e-009 m2/s  
Gamma       = 4.258e+003 Hz/G  
Little Delta =    1.000m  
Big Delta    =    35.000m

RSS = 2.254e-004  
SD   = 2.167e-003

	Gradient	Expt	Calc	Difference
1	2.000e+000	2.231e-001	2.115e-001	-1.158e-002
2	5.100e+000	2.049e-001	2.092e-001	4.257e-003
3	8.100e+000	2.008e-001	2.051e-001	4.330e-003
4	1.110e+001	1.984e-001	1.993e-001	9.003e-004
5	1.420e+001	1.902e-001	1.916e-001	1.346e-003
6	1.720e+001	1.822e-001	1.827e-001	5.886e-004
7	2.030e+001	1.731e-001	1.724e-001	-7.277e-004
8	2.330e+001	1.606e-001	1.615e-001	8.283e-004
9	2.630e+001	1.461e-001	1.499e-001	3.722e-003
10	2.940e+001	1.391e-001	1.374e-001	-1.664e-003
11	3.240e+001	1.287e-001	1.252e-001	-3.453e-003
12	3.550e+001	1.125e-001	1.127e-001	1.921e-004
13	3.850e+001	9.927e-002	1.008e-001	1.574e-003
14	4.160e+001	9.011e-002	8.904e-002	-1.071e-003
15	4.460e+001	7.694e-002	7.822e-002	1.278e-003
16	4.760e+001	6.771e-002	6.810e-002	3.906e-004
17	5.070e+001	5.680e-002	5.845e-002	1.657e-003
18	5.370e+001	4.909e-002	4.996e-002	8.758e-004
19	5.680e+001	4.256e-002	4.208e-002	-4.777e-004
20	5.980e+001	3.559e-002	3.532e-002	-2.702e-004
21	6.290e+001	2.963e-002	2.919e-002	-4.396e-004
22	6.590e+001	2.581e-002	2.405e-002	-1.759e-003
23	6.890e+001	2.005e-002	1.964e-002	-4.097e-004
24	7.200e+001	1.570e-002	1.578e-002	7.489e-005
25	7.500e+001	1.383e-002	1.265e-002	-1.186e-003
26	7.810e+001	1.078e-002	9.971e-003	-8.109e-004
27	8.110e+001	8.442e-003	7.849e-003	-5.929e-004
28	8.420e+001	6.815e-003	6.071e-003	-7.440e-004
29	8.720e+001	5.287e-003	4.692e-003	-5.953e-004
30	9.020e+001	4.589e-003	3.594e-003	-9.956e-004
31	9.330e+001	3.114e-003	2.702e-003	-4.117e-004
32	9.630e+001	2.800e-003	2.032e-003	-7.681e-004
33	9.940e+001	2.042e-003	1.499e-003	-5.426e-004
34	1.024e+002	1.546e-003	1.107e-003	-4.392e-004
35	1.054e+002	1.493e-003	8.100e-004	-6.828e-004
36	1.085e+002	9.283e-004	5.810e-004	-3.473e-004
37	1.115e+002	1.271e-003	4.174e-004	-8.532e-004
38	1.146e+002	7.866e-004	2.938e-004	-4.928e-004
39	1.176e+002	9.996e-004	2.072e-004	-7.924e-004
40	1.207e+002	5.638e-004	1.431e-004	-4.207e-004
41	1.237e+002	4.263e-004	9.910e-005	-3.272e-004
42	1.267e+002	3.941e-004	6.801e-005	-3.261e-004
43	1.298e+002	6.450e-005	4.566e-005	-1.884e-005

44	1.328e+002	1.893e-004	3.077e-005	-1.585e-004
45	1.359e+002	4.961e-004	2.027e-005	-4.759e-004
46	1.389e+002	8.025e-004	1.341e-005	-7.891e-004
47	1.420e+002	1.937e-004	8.667e-006	-1.850e-004
48	1.450e+002	-2.981e-005	5.630e-006	3.544e-005

=====

48 points for Integral 3, Integral Region from 6.173 to 5.959 ppm

Converged after 62 iterations!

Results Comp. 1

I[0] = 3.379e-001  
 Diff Con. = 1.613e-009 m2/s  
 Gamma = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta = 35.000m

RSS = 2.749e-004

SD = 2.393e-003

	Gradient	Expt	Calc	Difference
1	2.000e+000	3.333e-001	3.374e-001	4.067e-003
2	5.100e+000	3.287e-001	3.344e-001	5.737e-003
3	8.100e+000	3.233e-001	3.292e-001	5.829e-003
4	1.110e+001	3.220e-001	3.217e-001	-3.285e-004
5	1.420e+001	3.126e-001	3.117e-001	-8.913e-004
6	1.720e+001	3.028e-001	3.002e-001	-2.613e-003
7	2.030e+001	2.903e-001	2.866e-001	-3.743e-003
8	2.330e+001	2.745e-001	2.720e-001	-2.504e-003
9	2.630e+001	2.534e-001	2.562e-001	2.800e-003
10	2.940e+001	2.434e-001	2.391e-001	-4.281e-003
11	3.240e+001	2.298e-001	2.220e-001	-7.806e-003
12	3.550e+001	2.073e-001	2.041e-001	-3.208e-003
13	3.850e+001	1.875e-001	1.868e-001	-7.474e-004
14	4.160e+001	1.731e-001	1.691e-001	-4.035e-003
15	4.460e+001	1.522e-001	1.525e-001	2.262e-004
16	4.760e+001	1.368e-001	1.365e-001	-3.170e-004
17	5.070e+001	1.197e-001	1.208e-001	1.123e-003
18	5.370e+001	1.053e-001	1.066e-001	1.315e-003
19	5.680e+001	9.265e-002	9.295e-002	3.037e-004
20	5.980e+001	7.855e-002	8.081e-002	2.257e-003
21	6.290e+001	6.655e-002	6.940e-002	2.853e-003
22	6.590e+001	5.844e-002	5.946e-002	1.019e-003
23	6.890e+001	4.818e-002	5.058e-002	2.403e-003
24	7.200e+001	3.909e-002	4.247e-002	3.377e-003
25	7.500e+001	3.435e-002	3.560e-002	1.251e-003
26	7.810e+001	2.802e-002	2.944e-002	1.427e-003
27	8.110e+001	2.231e-002	2.432e-002	2.013e-003
28	8.420e+001	1.847e-002	1.981e-002	1.347e-003
29	8.720e+001	1.489e-002	1.613e-002	1.243e-003
30	9.020e+001	1.206e-002	1.304e-002	9.756e-004
31	9.330e+001	9.332e-003	1.038e-002	1.051e-003

32	9.630e+001	7.421e-003	8.270e-003	8.486e-004
33	9.940e+001	6.088e-003	6.487e-003	3.994e-004
34	1.024e+002	4.551e-003	5.092e-003	5.413e-004
35	1.054e+002	3.671e-003	3.968e-003	2.971e-004
36	1.085e+002	2.753e-003	3.043e-003	2.902e-004
37	1.115e+002	2.312e-003	2.337e-003	2.459e-005
38	1.146e+002	1.727e-003	1.766e-003	3.831e-005
39	1.176e+002	1.350e-003	1.336e-003	-1.360e-005
40	1.207e+002	1.161e-003	9.942e-004	-1.671e-004
41	1.237e+002	6.501e-004	7.415e-004	9.133e-005
42	1.267e+002	4.932e-004	5.490e-004	5.584e-005
43	1.298e+002	2.331e-004	3.994e-004	1.663e-004
44	1.328e+002	1.572e-004	2.914e-004	1.342e-004
45	1.359e+002	1.757e-004	2.088e-004	3.310e-005
46	1.389e+002	9.599e-005	1.502e-004	5.417e-005
47	1.420e+002	6.875e-005	1.060e-004	3.724e-005
48	1.450e+002	9.709e-005	7.510e-005	-2.199e-005

=====

48 points for Integral 4, Integral Region from 2.368 to 2.185 ppm

Converged after 51 iterations!

Results Comp. 1

I[0] = 1.014e+000  
 Diff Con. = 1.620e-009 m2/s  
 Gamma = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta = 35.000m

RSS = 2.235e-003

SD = 6.824e-003

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	2.000e+000	1.000e+000	1.012e+000	1.216e-002
2	5.100e+000	9.880e-001	1.003e+000	1.529e-002
3	8.100e+000	9.711e-001	9.874e-001	1.633e-002
4	1.110e+001	9.669e-001	9.648e-001	-2.064e-003
5	1.420e+001	9.399e-001	9.349e-001	-5.071e-003
6	1.720e+001	9.062e-001	9.001e-001	-6.098e-003
7	2.030e+001	8.667e-001	8.591e-001	-7.629e-003
8	2.330e+001	8.214e-001	8.151e-001	-6.305e-003
9	2.630e+001	7.584e-001	7.678e-001	9.377e-003
10	2.940e+001	7.312e-001	7.163e-001	-1.494e-002
11	3.240e+001	6.886e-001	6.649e-001	-2.372e-002
12	3.550e+001	6.189e-001	6.109e-001	-7.984e-003
13	3.850e+001	5.609e-001	5.588e-001	-2.115e-003
14	4.160e+001	5.166e-001	5.057e-001	-1.086e-002
15	4.460e+001	4.543e-001	4.558e-001	1.503e-003
16	4.760e+001	4.087e-001	4.078e-001	-8.389e-004
17	5.070e+001	3.556e-001	3.608e-001	5.283e-003
18	5.370e+001	3.133e-001	3.182e-001	4.893e-003
19	5.680e+001	2.766e-001	2.772e-001	6.575e-004
20	5.980e+001	2.353e-001	2.409e-001	5.595e-003
21	6.290e+001	1.990e-001	2.067e-001	7.766e-003



22	6.590e+001	1.751e-001	1.770e-001	1.893e-003
23	6.890e+001	1.444e-001	1.504e-001	6.002e-003
24	7.200e+001	1.178e-001	1.262e-001	8.396e-003
25	7.500e+001	1.027e-001	1.057e-001	3.038e-003
26	7.810e+001	8.394e-002	8.737e-002	3.432e-003
27	8.110e+001	6.658e-002	7.211e-002	5.530e-003
28	8.420e+001	5.498e-002	5.869e-002	3.705e-003
29	8.720e+001	4.456e-002	4.773e-002	3.175e-003
30	9.020e+001	3.559e-002	3.854e-002	2.946e-003
31	9.330e+001	2.753e-002	3.066e-002	3.131e-003
32	9.630e+001	2.222e-002	2.440e-002	2.182e-003
33	9.940e+001	1.765e-002	1.912e-002	1.468e-003
34	1.024e+002	1.352e-002	1.499e-002	1.466e-003
35	1.054e+002	1.116e-002	1.167e-002	5.086e-004
36	1.085e+002	7.836e-003	8.939e-003	1.103e-003
37	1.115e+002	6.314e-003	6.856e-003	5.421e-004
38	1.146e+002	4.986e-003	5.173e-003	1.874e-004
39	1.176e+002	3.647e-003	3.910e-003	2.630e-004
40	1.207e+002	2.772e-003	2.906e-003	1.331e-004
41	1.237e+002	1.939e-003	2.164e-003	2.248e-004
42	1.267e+002	1.319e-003	1.600e-003	2.813e-004
43	1.298e+002	1.099e-003	1.162e-003	6.340e-005
44	1.328e+002	7.878e-004	8.470e-004	5.920e-005
45	1.359e+002	5.271e-004	6.060e-004	7.893e-005
46	1.389e+002	3.869e-004	4.351e-004	4.822e-005
47	1.420e+002	4.023e-004	3.066e-004	-9.565e-005
48	1.450e+002	2.125e-004	2.169e-004	4.472e-006

=====

48 points for Integral 5, Integral Region from 2.135 to 2.026 ppm

Converged after 59 iterations!

Results    Comp. 1

I[0]        = 3.131e-001  
 Diff Con.   = 2.043e-009 m2/s  
 Gamma      = 4.258e+003 Hz/G  
 Little Delta = 1.000m  
 Big Delta   = 35.000m

RSS = 2.012e-004  
 SD = 2.047e-003

	<u>Gradient</u>	<u>Expt</u>	<u>Calc</u>	<u>Difference</u>
1	2.000e+000	3.223e-001	3.125e-001	-9.783e-003
2	5.100e+000	3.074e-001	3.090e-001	1.651e-003
3	8.100e+000	2.988e-001	3.029e-001	4.067e-003
4	1.110e+001	2.939e-001	2.942e-001	2.455e-004
5	1.420e+001	2.809e-001	2.827e-001	1.788e-003
6	1.720e+001	2.694e-001	2.695e-001	1.401e-004
7	2.030e+001	2.552e-001	2.541e-001	-1.124e-003
8	2.330e+001	2.363e-001	2.378e-001	1.527e-003
9	2.630e+001	2.142e-001	2.205e-001	6.318e-003
10	2.940e+001	2.001e-001	2.021e-001	1.937e-003
11	3.240e+001	1.865e-001	1.839e-001	-2.523e-003

12	3.550e+001	1.663e-001	1.653e-001	-1.004e-003
13	3.850e+001	1.472e-001	1.477e-001	5.292e-004
14	4.160e+001	1.336e-001	1.303e-001	-3.339e-003
15	4.460e+001	1.145e-001	1.143e-001	-2.334e-004
16	4.760e+001	1.003e-001	9.931e-002	-1.011e-003
17	5.070e+001	8.657e-002	8.510e-002	-1.466e-003
18	5.370e+001	7.349e-002	7.261e-002	-8.770e-004
19	5.680e+001	6.190e-002	6.104e-002	-8.658e-004
20	5.980e+001	5.037e-002	5.112e-002	7.523e-004
21	6.290e+001	3.958e-002	4.216e-002	2.577e-003
22	6.590e+001	3.439e-002	3.466e-002	2.713e-004
23	6.890e+001	2.735e-002	2.824e-002	8.836e-004
24	7.200e+001	2.122e-002	2.263e-002	1.409e-003
25	7.500e+001	1.901e-002	1.810e-002	-9.086e-004
26	7.810e+001	1.441e-002	1.423e-002	-1.828e-004
27	8.110e+001	1.124e-002	1.117e-002	-7.228e-005
28	8.420e+001	8.767e-003	8.614e-003	-1.523e-004
29	8.720e+001	7.081e-003	6.638e-003	-4.433e-004
30	9.020e+001	5.459e-003	5.069e-003	-3.906e-004
31	9.330e+001	4.023e-003	3.799e-003	-2.234e-004
32	9.630e+001	3.091e-003	2.848e-003	-2.435e-004
33	9.940e+001	2.141e-003	2.094e-003	-4.725e-005
34	1.024e+002	1.711e-003	1.541e-003	-1.703e-004
35	1.054e+002	1.520e-003	1.123e-003	-3.970e-004
36	1.085e+002	9.714e-004	8.027e-004	-1.688e-004
37	1.115e+002	9.217e-004	5.745e-004	-3.472e-004
38	1.146e+002	8.150e-004	4.027e-004	-4.123e-004
39	1.176e+002	5.440e-004	2.829e-004	-2.610e-004
40	1.207e+002	2.768e-004	1.946e-004	-8.222e-005
41	1.237e+002	2.987e-004	1.342e-004	-1.645e-004
42	1.267e+002	4.540e-005	9.169e-005	4.629e-005
43	1.298e+002	1.863e-004	6.128e-005	-1.250e-004
44	1.328e+002	1.785e-004	4.111e-005	-1.374e-004
45	1.359e+002	4.051e-005	2.695e-005	-1.356e-005
46	1.389e+002	2.168e-004	1.775e-005	-1.990e-004
47	1.420e+002	9.341e-005	1.141e-005	-8.200e-005
48	1.450e+002	7.716e-005	7.377e-006	-6.978e-005

=====

## 9 VERBINDUNGSVERZEICHNIS

- (1)  $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_4\}$
- (2)  $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_2[C_2(NCy)_3]\}$
- (3)  $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_3(ZnMe)\}$
- (4)  $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_3(NCy_2ZnMe)\}$
- (5)  $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_3(ZnMe)(MeZnOMe)\}$
- (6)  $\{C[C(NEt)_2ZnMe]_4\}$
- (7)  $\{C[C(NEt)_2ZnMe]_2[C_2(NEt)_3]\}$
- (8)  $\{C[C(NPh)_2ZnMe]_4\}$
- (9)  $MeZnOC(Me)N^iPr_4$
- (10)  $[[MeZnOC(Me)N^iBu]_3$
- (11)  $[ \{MeZn\}_4Zn \{OC(Me)NC_6F_5\}_6 ]_4$
- (12)  $[ \{MeC(N^iPr)_2\}ZnMe ]_2$
- (13)  $[ \{^tBuC(N^iPr)_2\}ZnMe ]_2$
- (14)  $[MeC(N^iPr)_2]ZnI$
- (15)  $[ \{^tBuC(N^iPr)_2\}ZnI ]_2$
- (16)  $[ \{MeC(N^iPr)_2\}ZnI ]_2LiI(OEt)_2$
- (17)  $^tBuC(NHDipp)(NDipp)$
- (18)  $[^tBuC(NDipp)_2]ZnMe$
- (19)  $[^tBuC(NDipp)_2]ZnMe(^tBuPy)$
- (20)  $[ \{^tBuC(NDipp)_2\}Zn(\mu-I) ]_2$
- (21)  $[^tBuC(NDipp)_2]ZnI[C(N^iPr)_2]$
- (22)  $[^tBuC\{N(H)Dipp\}_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$
- (23)  $[ \{^tBuC(NDipp)_2\}ZnSO_3CF_3 ]_2$
- (24)  $[^tBuC(NDipp)_2]ZnNTms_2$
- (25)  $[Tms_2NC(N^iPr)_2]_2Zn$
- (26)  $[^tBuC(NDipp)_2]Zn[(N^iPr)_2C]NTms_2$
- (27)  $[Cp^*C(NEt)_2]_2Zn$
- (28)  $[Cp^*C(N^iPr)_2]_2Zn$
- (29)  $[Cp^*C(NCy)_2]_2Zn$
- (30)  $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CCp^*)_6]$
- (31)  $[Zn_4(\mu_4-O)(S_2CCp^*)_6]$

- (32)  $[\text{Cp}^*\text{CS}_2]_2\text{Zn}$
- (33)  $\text{MesnacnacZnCl}$
- (34)  $(\text{MesnacnacH}_2)\text{PF}_6$
- (35)  $[\text{MesnacnacZnH}]_2$
- (36)  $\text{MesnacnacZnC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{H}$
- (37)  $[\text{MesnacnacZnCO}_2\text{H}]_2$
- (38)  $\text{MesnacnacZnC}(\text{NEt})_2\text{H}$
- (39)  $[\text{MesnacnacZnC}(\text{NEt})_2\text{H}]_2$
- (40)  $\text{MesnacnacZnC}(\text{NPh})_2\text{H}$
- (41)  $\text{MesnacnacZnOCHN}(\text{}^t\text{Bu})$
- (42)  $\text{MesnacnacZnSCHN}(\text{}^t\text{Bu})$
- (43)  $\text{MesnacnacZn}(\text{dmap})\text{H}$
- (44)  $[\text{MesnacnacZn}(\mu\text{-N}_3)]_2$

## 10 PUBLIKATIONEN

Aus der vorliegenden Arbeit wurden folgende Ergebnisse in Fachzeitschriften publiziert:

1. „*Synthesis and Characterization of  $\beta$ -Diketiminato Zinc Complexes*“,  
S. Schulz, T. Eisenmann, U. Westphal, S. Schmidt, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 216.
2. „*[<sup>t</sup>BuC(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn as Starting Reagent for Monoamidinate Zinc Complexes [<sup>t</sup>BuC(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnX*“,  
S. Schmidt, S. Schulz, M. Bolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2210.
3. „*Zinc Carbodiimide Cluster Complexes - Synthesis, X-Ray Crystal Structure and Reaction Mechanism*“,  
S. Schmidt, S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2009**, 28, 4371.
4. „*Reactions of a  $\beta$ -Diketiminato Zinc Hydride Complex with Heterocumulenes*“,  
S. Schulz, T. Eisenmann, S. Schmidt, D. Bläser, U. Westphal, R. Boese, *J. Chem. Soc., J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **2010**, 46, 7226.
5. „*Synthesis and Structural Characterization of New Zinc Amidinate Complexes*“,  
S. Schmidt, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, *Organometallics* **2010**, 29, 6097.
6. „*Insertion Reactions of Heterocumulenes into Zn-C Bonds: Synthesis and Structural Characterization of Multinuclear Zinc Amidate Complexes*“,  
S. Schmidt, R. Schäper, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Organometallics* **2011**, 30, 1073.

7. „*Synthesis and X-Ray Crystal Structures of Multinuclear Zincamidinate Complexes*”,  
S. Schmidt, B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 28, 4464.
8. „*Direct Carboxylation of Zincocene Cp\*<sub>2</sub>Zn*”,  
S. Schulz, S. Schmidt, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 27, 4157.

Aktive Teilnahme (Poster) an folgenden Tagungen:

1. „*Synthesis, Structure and Reactivity of Zinc Amidinate Complexes*“,  
JCF-Frühjahrssymposium, Essen 2009.
2. „*Zinc Carbodiimid Cluster Complexes: Synthesis, Structure and Reactivity*“,  
GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Frankfurt 2009.
3. „*Synthesis, Structure and Reactivity of Organozinc Complexes*“,  
JCF-Frühjahrssymposium, Göttingen 2010.
4. „*Synthesis and Characterization of Zinc Amidinate and Amidate Complexes*“,  
15. Wöhler-Tagung, Freiburg 2010.
5. „*Zincamidinates: From multinuclear complexes to small molecule activation reactions*“,  
19. EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC), Toulouse 2011.

## **11 LEBENSLAUF**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.



## 12 ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Organozinkchemie –**

**Von der Aktivierung kleiner Moleküle zu Mehrkernkomplexen”**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe.

---

Datum, Unterschrift